

Poly(phenyl)acetylene als helikal-chirale Liganden in der asymmetrischen Übergangsmetallkatalyse



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des Grades

Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

Dissertation

von Sebastian Adler

aus Darmstadt

Erstgutachter:

Prof. Dr. Michael Reggelin


Zweitgutachter:

Prof. Dr. Matthias Rehahn

Darmstadt 2018

Adler, Sebastian:
Poly(phenyl)acetylene als helikal-chirale Liganden in der asymmetrischen
Übergangsmetallkatalyse
Darmstadt, Technische Universität Darmstadt,
Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUpriints: 2018
URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-75950
Tag der mündlichen Prüfung: 02.07.2018

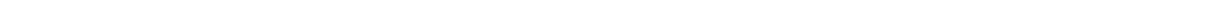
Veröffentlicht unter CC BY-NC-ND 4.0 International
<https://creativecommons.org/licenses/>



Die vorliegende Arbeit wurde unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Michael Reggelin im Fachbereich Chemie am Clemens-Schöpf-Institut für Organische Chemie und Biochemie der Technischen Universität Darmstadt seit Oktober 2013 angefertigt.



MEINER FAMILIE



Danksagung

Ich danke Herrn PROF. DR. MICHAEL REGGELIN für die Möglichkeit dieses spannende Themenfeld bearbeiten zu dürfen, vielmehr natürlich auch die gute Betreuung der letzten Jahre, sowie die Freiheiten, die ich während meiner Arbeit genießen durfte.

Allen Arbeitskreismitgliedern, die ich kennenlernen durfte, danke ich für die gute Zusammenarbeit im Labor und in der Lehre sowie die gute Zeit drum herum.

Meinem Laborkollegen DR. TOBIAS WIESNER danke ich für die angenehme Laboratmosphäre, die hilfreichen Tipps und die zahlreichen Diskussionen. MAX FLECKENSTEIN möchte ich für die spannenden Gespräche und lustigen Stunden innerhalb und außerhalb der Chemie danken.

Für das sorgfältige Korrekturlesen dieser Arbeit und den damit verbundenen wichtigen Anmerkungen danke ich besonders MAX FLECKENSTEIN, MARKUS NOLL und DR. THOMAS KERL.

Mein weiterer Dank gilt der NMR-Abteilung unter Leitung von PROF. DR. MEUSINGER, Frau RUDOLPH und Frau SAHINALP für die Aufnahme der Massenspektren sowie Frau SPANHEIMER für die Elementaranalysen.

ULRIKE ROSENTRÄGER und PHILIPP CZECHOWSKI möchte ich für die Durchführung der GPC und HPLC sowie für die vielen anderen Dinge, die mir den Laboralltag erleichterten, danken.

Meinen Eltern und meinen beiden Brüdern möchte ich für die Unterstützung während des Studiums sowie der Promotionszeit danken.

Mein größter Dank gilt KIM. Danke für einfach Alles!

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	i
Verzeichnis der Schemata.....	iv
Tabellenverzeichnis.....	ix
Abkürzungen und Akronyme.....	x
1 Einleitung.....	1
2 Stand der Forschung.....	7
2.1 Phosphor als Donoratom.....	7
2.2 Helikale Polymere.....	9
2.2.1 Statische Helices.....	10
2.2.1.1. Poly(triaryl)methacrylate.....	10
2.2.1.2. Polyisocyanate.....	14
2.2.1.3. Polychinoxaline.....	19
2.2.2 Dynamische Helices.....	26
2.2.2.1. Polyisocyanate.....	26
2.2.2.2. Polycarbodiimide.....	30
2.2.2.3. Polyacetylene.....	35
3 Aufgabenstellung.....	46
4 Ergebnisse.....	48
4.1 Direkte Polymerisation phosphanylierter Monomere.....	49
4.2 Polymeranaloge Umsetzung.....	57
4.2.1 Polymeranaloge Route A.....	58
4.2.2 Polymeranaloge Route B.....	61
4.3 Einschub: Verwendete Katalysen.....	66
4.4 Direkte Polymerisation phosphanylierter Monomere durch Rh(nbd)(TPV)(PPh₃).....	70
4.4.1 Serin-Derivate (all-in-one Polymere).....	71
4.4.2 Phenylalanin-Derivate (all-in-one Polymere).....	76
4.4.3 Valin-Derivate (all-in-one Polymere).....	80
4.4.4 Tyrosin-Derivate (all-in-one Polymere).....	84
4.5 Copolymere.....	91
4.5.1 Phenyl-Derivate.....	93
4.5.2 Amid-Derivate.....	104
4.5.3 Biphenyl Derivate.....	113
4.5.4 Fluoren-Derivate (7-Position).....	123
4.5.5 Fluoren-Derivate (9-Position).....	129

4.5.6	Sterisch anspruchsvollere Derivate	136
4.5.7	Naphthalin- und diphosphanylierte Derivate	141
4.5.8	Verwendung weiterer chiraler Monomere	144
5	Zusammenfassung und Ausblick	151
5.1	Direkte Polymerisation phosphanylierter Monomere mittels [Rh(nbd)Cl]₂	151
5.2	Polymeranaloge Umsetzung	152
5.3	Direkte Polymerisation von phosphanylierten Monomeren mittels Rh(TPV)(nbd)(PPh₃)	154
5.4	Copolymere	156
5.5	Ausblick	161
6	Experimenteller Teil.....	165
6.1	Allgemeine Arbeitsbedingungen	165
6.2	Synthese von Ausgangsmaterialien und Reagenzien	168
6.3	Allgemeine Arbeitsvorschriften	169
6.3.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese vom Aminosäuredecylester-Ammoniumtosylaten : AAV1	169
6.3.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur SONOGASHIRA-Reaktion: AAV2	169
6.3.3	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von Triarylphosphan-Boran-Komplex: AAV3	170
6.3.4	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Alkylierung von Fluorenen: AAV4	170
6.3.5	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur NEGISHI-Reaktion: AAV5	171
6.3.6	Allgemeine Arbeitsvorschrift zum Halogenaustausch mittels Lithiierung: AAV6	171
6.3.7	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Polymerisation mit [Rh(nbd)Cl] ₂ /Et ₃ N : AAV7	172
6.3.8	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Polymerisation mit Rhodium-TPV: AAV8	172
6.3.9	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Deboranierung von Polymeren: AAV9	173
6.3.10	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur asymmetrischen Hydrierung: AAV10	174
6.3.11	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur allylischen Substitution: AAV11	174
6.4	Bausteine	176
6.4.1	4-Brombenzoesäuremethylester 143	176
6.4.2	4-Acetylenbenzoesäure 110	177
6.4.3	4-Acetylenbenzoyloxysuccinimid 144	178
6.4.4	Perfluorophenyl-4-ethinylbenzoat 108	179
6.5	Direkte Polymerisation phosphanylierter Monomere	180
6.5.1	4-Iod-L-phenylalanin 140	180

6.5.2	4-Iod-L-phenylalanindecylesterammoniumtosylat 148	181
6.5.3	<i>tert</i> -Butoxycarbonyl-4-Iod-L-phenylalanindecylester 150	182
6.5.4	<i>tert</i> -Butoxycarbonyl-4-diphenylphosphino-L-phenylalanindecylester 151	183
6.5.5	4-Acetylenbenzoyl-4-diphenylphosphino-L-phenylalanindecylester 137	185
6.6	Chirale Monomere auf Aminosäure-Basis	186
6.6.1	L-Serindecylesterammoniumtosylat 162	186
6.6.2	L-Tyrosindecylesterammoniumtosylat 187	187
6.6.3	L-Valindecylesterammoniumtosylat 146	188
6.6.4	D-Valindecylesterammoniumtosylat <i>ent</i> -146	190
6.6.5	L-Valinbenzylesterammoniumtosylat 315	191
6.6.6	4-Acetylenbenzoyl-L-serindecylester 160	192
6.6.7	4-Acetylenbenzoyl-O- <i>t</i> -butyldimethylsilyl-L-tyrosindecylester 191	193
6.6.8	4-Acetylenbenzoyl-L-tyrosindecylester 188	195
6.6.9	4-Acetylenbenzoyl-L-valindecylester 133	196
6.6.10	4-Acetylenbenzoyl-D-valindecylester <i>ent</i> -133	198
6.6.11	4-Acetylenbenzoyl-L-valinbenzylester 316	199
6.7	Phosphanylierte Bausteine	200
6.7.1	4-Diphenylphosphinobenzoessäure 164	200
6.7.2	Perfluorophenyl-4-diphenylphosphinobenzoat 165	201
6.7.3	Perfluorophenyl-4-diphenylphosphinobenzoat-Boran-Komplex 166	203
6.7.4	4-Diphenylphosphinobenzylalkohol-Boran-Komplex 180	204
6.7.5	4-Diphenylphosphinobenzylbromid-Boran-Komplex 181	205
6.8	All-in-one Monomere	207
6.8.1	4-Acetylenbenzoyl-O-4-diphenylphosphinobenzoyl-L-serindecylester-Boran-Komplex 167	207
6.8.2	4-Acetylenbenzoyl-L-valin 182	208
6.8.3	4-Acetylenbenzoyl-L-valinol 184	209
6.8.4	4-Acetylenbenzoyl-L-valin-4-diphenylphosphinobenzylester-Boran-Komplex 179	210
6.8.5	4-Acetylenbenzoyl-L-valinol-4-diphenylphosphinobenzoessäureester-Boran-Komplex 185	212
6.8.6	<i>tert</i> -Butoxycarbonyl-4-acetylen-L-phenylalanindecylester 178	213
6.8.7	4-Diphenylphosphinobenzoyl-4-acetylen-L-phenylalanindecylester-Boran-Komplex 176	215
6.8.8	<i>tert</i> -Butoxycarbonyl-4-diphenylphosphino-L-phenylalanindecylester-Boran-Komplex 152	217
6.8.9	4-Acetylenbenzoyl-4-diphenylphosphino-L-phenylalanindecylester-Boran-Komplex 153	218

6.8.10	4-Acetylenbenzoyl-O-4-diphenylphosphinobenzoyl-L-tyrosindecylester-Boran-Komplex 192	220
6.9	Achirale phosphanylierte Monomere	221
6.9.1	Ethinyldiphenylphosphan 193	221
6.9.2	Ethinyldiphenylphosphan-Boran-Komplex 194	222
6.9.3	4-Trimethylsilylacetylenbrombenzol 204	223
6.9.4	3-Trimethylsilylacetylenbrombenzol 211	224
6.9.5	2-Trimethylsilylacetylenbrombenzol 208	224
6.9.6	4-Diphenylphosphinophenylacetylen-Boran-Komplex 206	225
6.9.7	3-Diphenylphosphinophenylacetylen-Boran-Komplex 212	226
6.9.8	2-Diphenylphosphinophenylacetylen-Boran-Komplex 209	228
6.9.9	4-Diphenylphosphinoanilin 214	228
6.9.10	4-Diphenylphosphinoanilin-Boran-Komplex 215	229
6.9.11	N-(4-(Diphenylphosphino)phenyl)4-ethinylbenzamid-Boran-Komplex 216	230
6.9.12	N-(4-Acetylenbenzoyl)-2-amino-2-methylpropanol 225	232
6.9.13	N-(4-Acetylenbenzoyl)-(2-amino-2-methylpropanol)-(4-diphenylphosphinobenzoessäureester)-Boran-Komplex 226	233
6.10	Achirale phosphanylierte Monomere (Biphenyle)	234
6.10.1	4-(Trimethylsilylethynyl)-4'-brombiphenyl 231	234
6.10.2	4-(Trimethylsilylethynyl)-2'-brombiphenyl 233	235
6.10.3	3-(Trimethylsilylethynyl)-3'-brombiphenyl 235	236
6.10.4	3-(Trimethylsilylethynyl)-2'-brombiphenyl 237	237
6.10.5	2-(Trimethylsilylethynyl)-2'-brombiphenyl 240	237
6.10.6	2-(Trimethylsilylethynyl)-4'-brombiphenyl 242	239
6.10.7	4-Ethynyl-4'-diphenylphosphinobiphenyl-Boran-Komplex 232	239
6.10.8	4-Ethynyl-2'-diphenylphosphinobiphenyl-Boran-Komplex 234	241
6.10.9	3-Ethynyl-3'-diphenylphosphinobiphenyl-Boran-Komplex 236	242
6.10.10	3-Ethynyl-2'-diphenylphosphinobiphenyl-Boran-Komplex 238	243
6.10.11	2-Ethynyl-4'-diphenylphosphinobiphenyl-Boran-Komplex 243	244
6.11	Fluorenbasierte Monomere	245
6.11.1	2-Brom-7-iod-9,9-dimethylfluoren 249	245
6.11.2	2-(Trimethylsilylethynyl)-7-brom-9,9-dimethylfluoren 250	246
6.11.3	2-Brom-7-iod-9,9-bis((s)-methylbutyl)fluoren 257	247
6.11.4	2-Brom-9,9-bis((s)-methylbutyl)fluoren 310	248
6.11.5	2-Brom-7-iod-9,9-bis((s)-3,7-dimethyloctyl)fluoren 258	249
6.11.6	2-Brom-9,9-bis((s)-3,7-dimethyloctyl)fluoren 312	249
6.11.7	2-(Trimethylsilylethynyl)-7-brom-9,9-bis((s)-methylbutyl)fluoren 259	250
6.11.8	2-Ethynyl 9,9-bis((s)-methylbutyl)fluoren 311	251

6.11.9	2-(Trimethylsilylethynyl)-7-brom-9,9-bis((s)-3,7-dimethyloctyl)fluoren	260	252
6.11.10	2-Ethynyl-9,9-bis((s)-3,7-dimethyloctyl)fluoren	314	253
6.11.11	2-Ethynyl-7-diphenylphosphino-9,9-dimethylfluoren-Boran-Komplex	251	254
6.11.12	2-Ethynyl-7-diphenylphosphino-9,9-bis((s)-3,7-dimethyloctyl)fluoren-Boran-Komplex	262	255
6.11.13	2-Ethynyl-7-diphenylphosphino-9,9-bis((s)-2-methylbutyl)fluoren-Boran-Komplex	261	257
6.11.14	2-(Trimethylsilylethynyl)-fluoren	267	258
6.11.15	2-Ethynyl-9,9-bis(4-diphenylphosphinobenzyl)fluoren-Boran-Komplex	264	259
6.11.16	4-Diphenylphosphinobrombenzol-Boran-Komplex	201	260
6.11.17	4-(Trimethylsilylethynyl)-2'-methylcarboxylat-biphenyl	274	261
6.11.18	4-(Trimethylsilylethynyl)-2'(bis(4-(diphenylphosphino)phenyl)methanol-biphenyl-Borane-Komplex	275	262
6.11.19	4-(Ethynyl)-2'(bis(4-(diphenylphosphino)phenyl)methanol-biphenyl-Borane-Komplex	269	264
6.11.20	2-Ethynyl-9,9-bis(4-diphenylphosphinophenyl)fluoren-Boran-Komplex	265	265
6.12	Sterisch anspruchsvollere Derivate		267
6.12.1	3,5-Bis(diphenylphosphino)-phenylacetylen-Boran-Komplex	309	267
6.12.2	2-(Trimethylsilylethynyl)-7-brom-9,9-diphenylfluoren	287	268
6.12.3	2-Ethynyl-7-diphenylphosphino-9,9-diphenylfluoren-Boran-Komplex	277	270
6.12.4	5-Iod-6-bromacenaphthen	299	271
6.12.5	5-Ethynyl-6-bromacenaphthen	305	272
6.13	Polymere		273
6.13.1	Polymerisation von 4-Acetylenbenzoyl-L-serindecylester	160	273
6.13.2	Polymerisation von 4-Acetylenbenzoyl-L-tyrosindecylester	188	274
6.13.3	Polymerisation von 4-Acetylenbenzoyl-O- <i>t</i> -butyldimethylsilyl-L-tyrosindecylester	191	274
6.13.4	Polymeranaloge Umsetzung von poly-PAPFP	poly-108	275
6.13.5	Polymeranaloge Umsetzung von poly-PASerDec	poly-160	276
6.13.6	Polymerisation von 4-Acetylenbenzoyl-O-4-diphenylphosphinobenzoyl-L-serindecylester-Boran-Komplex	167	277
6.13.7	Copolymerisation von 4-Acetylenbenzoyl-L-valindecylester 133 und 4-Diphenylphosphinophenylacetylen-Boran-Komplex	206 (90:10)	278
6.13.8	Copolymerisation von 4-Acetylenbenzoyl-L-valindecylester 133 und 4-Diphenylphosphinophenylacetylen-Boran-Komplex	206 (70:30)	278
6.13.9	Copolymerisation von 4-Acetylenbenzoyl-L-valindecylester 133 und 4-Diphenylphosphinophenylacetylen-Boran-Komplex	206 (50:50)	279
6.13.10	Copolymerisation von 4-Acetylenbenzoyl-L-valindecylester 133 und <i>N</i> -(4-(Diphenylphosphino)phenyl)4-ethynylbenzamid-Boran-Komplex	216 (90:10)	280

6.13.11	Polymerisation von 4-Acetylenbenzoyl-L-valindecylester 133	280
6.13.12	Copolymerisation von 4-Acetylenbenzoyl-L-valindecylester 133 und N-(4-(Diphenylphosphino)phenyl)4-ethinylbenzamid-Boran-Komplex 216 (70:30)	281
6.13.13	Copolymerisation von 4-Acetylenbenzoyl-L-valindecylester 133 und N-(4-(Diphenylphosphino)phenyl)4-ethinylbenzamid-Boran-Komplex 216 (50:50)	282
6.13.14	Polymerisation von 4-Acetylenbenzoyl-L-valinol-4-diphenylphosphinobenzoessäureester-Boran-Komplex 185	282
6.13.15	Copolymerisation von 4-Acetylenbenzoyl-L-valindecylester 133 und 4-Acetylenbenzoyl-L-valinol-4-diphenylphosphinobenzoessäureester-Boran-Komplex 185	283
6.13.16	Copolymerisation von 4-Acetylenbenzoyl-L-valindecylester 133 und N-(4-Acetylenbenzoyl)-(2-amino-2-methylpropanol)-(4-diphenylphosphinobenzoessäureester)-Boran-Komplex 226	284
6.13.17	Polymerisation von 4-Acetylenbenzoyl-L-valinbenzylester 316	285
6.13.18	Copolymerisation von 4-Acetylenbenzoyl-L-valindecylester 133 und 3-Diphenylphosphinophenylacetylen-Boran-Komplex 212	285
6.13.19	Polymerisation von 4-Acetylenbenzoyl-4-diphenylphosphino-L-phenylalanindecylester-Boran-Komplex 153	286
6.13.20	Polymerisation von 4-Diphenylphosphinobenzoyl-4-acetylen-L-phenylalanindecylester-Boran-Komplex 176	287
6.13.21	Copolymerisation von 4-Acetylenbenzoyl-L-valindecylester 133 und 4-Ethinyl-4'-diphenylphosphinobiphenyl-Boran-Komplex 232	287
6.13.22	Copolymerisation von 4-Acetylenbenzoyl-L-valindecylester 133 und 2-Ethinyl-7-diphenylphosphino-9,9-dimethylfluoren-Boran-Komplex 251	288
6.13.23	Polymerisation von 2-Ethinyl-9,9-bis((s)-3,7-dimethyloctyl)fluoren 314	289
6.13.24	Copolymerisation von 4-Acetylenbenzoyl-L-valindecylester 133 und 2-Ethinyl-9,9-bis(4-diphenylphosphinobenzyl)fluoren-Boran-Komplex 264	289
6.13.25	Copolymerisation von 4-Acetylenbenzoyl-L-valindecylester 133 und 3-Ethinyl-3'-diphenylphosphinobiphenyl-Boran-Komplex 236	290
6.13.26	Copolymerisation von 4-Acetylenbenzoyl-L-valindecylester 133 und 4-Ethinyl-2'-diphenylphosphinobiphenyl-Boran-Komplex 234	291
6.13.27	Copolymerisation von 4-Acetylenbenzoyl-L-valindecylester 133 und 4-(Ethinyl)-2'-(bis(4-(diphenylphosphino)phenyl)methanol-biphenyl-Borane-Komplex 269	291
6.13.28	Polymerisation von 4-Acetylenbenzoyl-L-valin-4-diphenylphosphinobenzylester-Boran-Komplex 179	292
6.13.29	Copolymerisation von 4-Acetylenbenzoyl-L-valindecylester 133 und 2-Ethinyl-4'-diphenylphosphinobiphenyl-Boran-Komplex 243	293
6.13.30	Copolymerisation von 4-Acetylenbenzoyl-L-valindecylester 133 und 2-Ethinyl-7-diphenylphosphino-9,9-diphenylfluoren-Boran-Komplex 277	293

6.13.31	Copolymerisation von 4-Acetylenbenzoyl-D-valindecylester <i>ent</i> -133 und 3-Diphenylphosphinophenylacetylen-Boran-Komplex 212	294
6.13.32	Copolymerisation von 4-Acetylenbenzoyl-L-valinbenzylester 316 und 3-Diphenylphosphinophenylacetylen-Boran-Komplex 212	295
6.13.33	Copolymerisation von 4-Acetylenbenzoyl-L-tyrosindecylester 188 und 3-Diphenylphosphinophenylacetylen-Boran-Komplex 212	295
6.13.34	Copolymerisation von 4-Acetylenbenzoyl-L-valindecylester 133 und 2-Ethynyl-9,9-bis(4-diphenylphosphinophenyl)fluoren-Boran-Komplex 265	296
6.13.35	Copolymerisation von 2-Ethynyl-9,9-bis((S)-3,7-dimethyloctyl)fluoren 314 und 3-Diphenylphosphinophenylacetylen-Boran-Komplex 212	297
6.13.36	Copolymerisation von 2-Ethynyl-9,9-bis((S)-3,7-dimethyloctyl)fluoren 314 und 2-Ethynyl-7-diphenylphosphino-9,9-dimethylfluoren-Boran-Komplex 251	297
6.13.37	Polymerisation von 4-Acetylenbenzoyl-O-4-diphenylphosphinobenzoyl-L-tyrosindecylester-Boran-Komplex 192	298
6.14	Übersicht dargestellte Monomere	299
6.14.1	Chirale Monomere auf Aminosäurebasis	299
6.14.2	All-in-one Polymere (Aminosäuren)	300
6.14.3	Achirale Monomere	301
6.14.4	Fluorenbasierte Monomere	302
6.15	Katalyseergebnisse	303
7	Literaturverzeichnis	305

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: Struktur von Thalidomid 1 und Bupivacain 2	1
Abbildung 1.2: Verteilung der weltweit zugelassenen Medikamente nach deren Chiralität. Daten entnommen aus der Literatur. ^[8-9]	2
Abbildung 1.3: Schematische Darstellung der Methoden zur Synthese enantiomerenreiner Verbindungen. Die Abbildung ist der Literatur ^[14] nachempfunden.	3
Abbildung 1.4: Beispiel für zentrale (-)-DIOP 3 , ^[25] axiale (-)-BINAP 4 , ^[26] planare (-)-Ferrocen 5 ^[27] und helikale (+)-PHelix 6 ^[28] Chiralität.	5
Abbildung 1.5: Schematische Darstellung eines löslichen Polymers als <i>single-site</i> Katalysator (links), <i>multiple-site</i> Katalysator aus einem <i>random coil</i> (Mitte), <i>multiple-site</i> Katalysator an einem stereoregulären Polymer (Helix, rechts). 6	6
Abbildung 2.1: Auswahl verschiedener Stoffklassen mit Phosphor-Donoratom (oben). Einteilung in Zähigkeit der Liganden (unten). ^[37, 40]	7
Abbildung 2.2: Vertreter der statischen helikal-chiralen Polymere.	10
Abbildung 2.3: Konstitutionelle Breite stabiler Polymethacrylat-Helices in Lösung. Das Cyclopropyl-Derivat 20 ist zu klein, um eine stabile Helix auszubilden und das <i>p</i> -Tolyl-Derivat 23 ist sterisch zu überfrachtet für eine erfolgreiche Polymerisation. ^[72, 74]	11
Abbildung 2.4: Vertreter der dynamisch helikal-chiralen Polymere.	26
Abbildung 2.5: Schematisch dargestellte dynamische Helix mit Helixumkehrpunkten.	28
Abbildung 2.6: Die Polymere, bei denen die Effekte <i>sergeant&soldier</i> und <i>majority-rule</i> zuerst beobachtet wurden. ^[56-57] 28	28
Abbildung 2.7: Gebräuchliche Rhodium Katalysatoren für die Polymerisation von (Phenyl-)Acetylenen.	36
Abbildung 4.1: Vergleich der ³¹ P-NMR-Spektren (CDCl ₃ , 121 MHz, 300 K) von PAPhe(PPh ₂)Dec 137 (direkte Route oben, Schutzgruppen-Route unten).	53
Abbildung 4.2: Vergleich von klassisch polymerisiertem poly- 133 (linke Spalte) und polymeranalogem poly- 133 (rechte Spalte). Tabellarische Ausführung der Unterschiede (oben). CD-/UV-Spektren im Vergleich (Mitte). GP-Chromatogramme im Vergleich (unten).	59
Abbildung 4.3: ³¹ P-NMR-Spektrum (CDCl ₃ , 121 MHz, 300 K) von poly- 167 (polymeranalog). Zu sehen ist das Signal des Phosphan-Borans (21.2 ppm) sowie ein geringer Anteil freies Phosphan (-6 ppm).	63
Abbildung 4.4: Vergleich der CD-/UV-Spektren (oben) und GP-Chromatogramme (unten) der beiden Polymere poly- 160 (linke Spalte) und poly- 167 (polymeranalog) (rechte Spalte).	64
Abbildung 4.5: ¹ H-NMR-Spektren (CDCl ₃ , 300 MHz, 300 K) von Produkt 25 (oben) und Produkt 25 mit 10 mol% chiralem Shift-Reagenz Eu(hfc) ₃ . Zuordnung der Signale zu der Absolutkonfiguration aus der Literatur entnommen. ^[78]	67
Abbildung 4.6: HPL-Chromatogramm von racemischen 169 mittels chiraler Säule Chiralcel® OD-H.	68
Abbildung 4.7: Vergleich der CD-/UV-Spektren (oben) und GP-Chromatogramme (unten) des Polymers PPAValDec poly- 133 vor der Hydrierung (linke Spalte) und nach der Hydrierung (rechte Spalte).	69
Abbildung 4.8: Vergleich der CD-/UV-Spektren der Polymere poly- 160 (oben) und poly- 167 (polymeranalog) (Mitte) sowie poly- 167 (unten).	72
Abbildung 4.9: ³¹ P-NMR-Spektrum (CDCl ₃ , 121 MHz, 300 K) von poly- 167 (oben) und der Rohmischung der Entschüttung mittels DABCO (unten). Während der Entschüttung entstehen niedermolekulare Verbindungen, was auf Eliminierung hindeutet.	73
Abbildung 4.10: Darstellung der CD-/UV-Spektren (oben) und GP-Chromatogramme (unten) der beiden Polymere poly- 176 (linke Spalte) und poly- 153 (rechte Spalte).	79
Abbildung 4.11: Konzeptionelle Umsetzung des phosphanylierten Monomers 135	80
Abbildung 4.12: Darstellung der CD-/UV-Spektren (oben) und GP-Chromatogramme (unten) der beiden Polymere poly- 179 (linke Spalte) und poly- 185 (rechte Spalte).	82

Abbildung 4.13: Darstellung der CD-/UV-Spektren (oben) und GP-Chromatogramme (unten) der beiden Polymere poly- 191 (linke Spalte) und poly- 188 (rechte Spalte).	86
Abbildung 4.14: Darstellung des CD-/UV-Spektrums (links) und GP-Chromatogramm (rechts) von poly- 192 .	88
Abbildung 4.15: Gesamtschema aller dargestellten all-in-one Polymere. Zu jedem Polymer wurde dessen Ausbeute der Polymerisation vermerkt. Zudem sind die Ergebnisse der asymmetrischen Hydrierung bzw. der Grund, warum das Polymer sich nicht als asymmetrischer Ligand eignet, aufgeführt.	90
Abbildung 4.16: Vergleich der CD-/UV-Spektren von a) poly- 133 , b) poly- 133-co-206 (90:10), c) poly- 133-co-206 (70:30), d) poly- 133-co-206 (50:50).	96
Abbildung 4.17: Tabellarische und grafische Darstellung der aus den CD-Spektren erhaltenen Werte für die Elliptizitäten bei 365 nm (-10 °C). Die lineare Regression der Werte verdeutlicht den linearen Verlauf.	97
Abbildung 4.18: ³¹ P-NMR-Spektren (CDCl ₃ , 121 MHz, 300 K) von poly- 133-co-206 (A), nach der Entschützung (B), nach teilweiser Oxidation (C), Komplexierung mit [Rh(nbd)Cl] ₂ (D) und Komplexierung mit [Pd(η ³ -C ₃ H ₅)Cl] ₂ (E).	98
Abbildung 4.19: Vergleich der CD-Spektren von poly- 133-co-206 und poly- 133-co-206 (Pd).	99
Abbildung 4.20: CD-/UV-Spektrum (links) und GP-Chromatogramm (rechts) poly- 133-co-212 (90:10).	102
Abbildung 4.21: Vergleich der CD-/UV-Spektren von a) poly- 133 , b) poly- 133-co-216 (90:10), c) poly- 133-co-216 (70:30), d) poly- 133-co-216 (50:50).	106
Abbildung 4.22: GP-Chromatogramme von poly- 133-co-226 (links) und poly- 133-co-185 (rechts).	110
Abbildung 4.23: Gesamtdarstellung aller bearbeiteten Phenyl- und Amid-Derivate.	112
Abbildung 4.24: CD/UV-Spektren für poly- 133-co-232 (links) und poly- 133-co-234 (rechts) bei 20 °C.	115
Abbildung 4.25: CD/UV-Spektrum für poly- 133-co-236 bei 20 °C.	118
Abbildung 4.26: CD/UV-Spektrum für poly- 133-co-243 bei 20 °C.	121
Abbildung 4.27: Gesamtdarstellung aller bearbeiteten Biphenyl-Derivate.	122
Abbildung 4.28: CD/UV-Spektrum für poly- 133-co-251 bei 20 °C.	125
Abbildung 4.29: CD/UV-Spektren für poly- 133-co-264 (links) und poly- 133-co-265 (rechts) bei 20 °C.	133
Abbildung 4.30: Gesamtdarstellung der bearbeiteten Fluoren-Derivate.	135
Abbildung 4.31: CD/UV-Spektrum von poly- 133-co-277 bei 20 °C.	139
Abbildung 4.32: Darstellung des CD-/UV-Spektrums (links) und GP-Chromatogramm (rechts) von poly- 314 .	145
Abbildung 4.33: CD/UV-Spektren für poly- 160-co-212 (links) und poly- 188-co-212 (rechts) bei 20 °C.	146
Abbildung 4.34: CD- und UV-Spektren von Homopolymer poly- 316 (links) und Copolymer poly- 316-co-212 (rechts).	148
Abbildung 4.35: CD- und UV-Spektren von poly- 133-co-212 (links) und im Vergleich poly- <i>ent</i> - 133-co-212 (rechts). Die Spektren zeigen das Vorhandensein enantiomerer Helices.	149
Abbildung 5.1: Chirale Monomere basierend auf Aminosäuren mit aliphatischen Seitenketten geordnet nach deren sterischen Anspruch.	162
Abbildung 5.2: Zwei Möglichkeiten zur Realisierung helikal-chiraler Poly(phenyl)acetylene auf Basis von Triarylphosphanen (chiral initiiert links und chirales Phosphor-Zentrum rechts).	163
Abbildung 5.3: Verwendung des kleinstmöglichen phosphanylierten Phenylacetylen in einem Copolymer.	163
Abbildung 6.1: GP-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD- und UV/Vis-Spektrum (rechts, 3.17 mg/250 mL) von poly- 160 .	273
Abbildung 6.2: GP-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD- und UV/Vis-Spektrum (rechts, 3.17 mg/250 mL) von poly- 188 .	274
Abbildung 6.3: GP-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD- und UV/Vis-Spektrum (rechts, 3.17 mg/250 mL) von poly- 191 .	275
Abbildung 6.4: GP-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD- und UV/Vis-Spektrum (rechts, 3.02 mg/250 mL) von poly- 133 (polymeranalog).	276

Abbildung 6.5:	GP-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD-und UV/Vis-Spektrum (rechts, 3.06 mg/250 mL) von poly- 160 (polymeranalog).....	277
Abbildung 6.6:	GP-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD-und UV/Vis-Spektrum (rechts, 3.09 mg/250 mL) von poly- 167	277
Abbildung 6.7:	GP-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD-und UV/Vis-Spektrum (rechts, 3.02 mg/250 mL) von poly- 133-co-206 (90:10).....	278
Abbildung 6.8:	GP-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD-und UV/Vis-Spektrum (rechts, 2.83 mg/250 mL) von poly- 133-co-206 (70:30).....	279
Abbildung 6.9:	GP-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD-und UV/Vis-Spektrum (rechts, 3.22 mg/250 mL) von poly- 133-co-206 (50:50).....	279
Abbildung 6.10:	GP-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD-und UV/Vis-Spektrum (rechts, 3.26 mg/250 mL) von poly- 133-co-216 (90:10).....	280
Abbildung 6.11:	GP-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD-und UV/Vis-Spektrum (rechts, 3.00 mg/250 mL) von poly- 133	281
Abbildung 6.12:	GP-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD-und UV/Vis-Spektrum (rechts, 3.31 mg/250 mL) von poly- 133-co-216 (70:30).....	281
Abbildung 6.13:	GP-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD-und UV/Vis-Spektrum (rechts, 3.04 mg/250 mL) von poly- 133-co-216 (50:50).....	282
Abbildung 6.14:	GP-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD-und UV/Vis-Spektrum (rechts, 3.17 mg/250 mL) von poly- 185	283
Abbildung 6.15:	GP-Chromatogramm (links) und CD-und UV/Vis-Spektrum (rechts, 3.03 mg/250 mL) von poly- 133-co-185	284
Abbildung 6.16:	GP-Chromatogramm von poly- 133-co-226	284
Abbildung 6.17:	GP-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD-und UV/Vis-Spektrum (rechts, 2.95 mg/250 mL) von poly- 316	285
Abbildung 6.18:	GP-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD-und UV/Vis-Spektrum (rechts, 3.16 mg/250 mL) von poly- 133-co-212	286
Abbildung 6.19:	GP-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD-und UV/Vis-Spektrum (rechts, 3.08 mg/250 mL) von poly- 153	286
Abbildung 6.20:	GP-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD-und UV/Vis-Spektrum (rechts, 3.31 mg/250 mL) von poly- 176	287
Abbildung 6.21:	GP-Chromatogramm (links) und CD-und UV/Vis-Spektrum bei 20 °C (rechts, 3.12 mg/250 mL) von poly- 133-co-232	288
Abbildung 6.22:	GP-Chromatogramm (links) und CD-und UV/Vis-Spektrum bei 20 °C (rechts, 3.41 mg/250 mL) von poly- 133-co-251	288
Abbildung 6.23:	GP-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD-und UV/Vis-Spektrum (rechts, 3.13 mg/250 mL) von poly- 314	289
Abbildung 6.24:	GP-Chromatogramm (links) und CD-und UV/Vis-Spektrum bei 20 °C (rechts, 3.36 mg/250 mL) von poly- 133-co-264	290
Abbildung 6.25:	GP-Chromatogramm (links) und CD-und UV/Vis-Spektrum bei 20 °C (rechts, 3.52 mg/250 mL) von poly- 133-co-236	290
Abbildung 6.26:	GP-Chromatogramm (links) und CD-und UV/Vis-Spektrum 20 °C (rechts, 3.23 mg/250 mL) von poly- 133-co-234	291
Abbildung 6.27:	GP-Chromatogramm (links) und CD-und UV/Vis-Spektrum 20 °C (rechts, 3.47 mg/250 mL) von poly- 133-co-234	292
Abbildung 6.28:	GP-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD-und UV/Vis-Spektrum (rechts, 3.14 mg/250 mL) von poly- 179	292
Abbildung 6.29:	GP-Chromatogramm (links) und CD-und UV/Vis-Spektrum 20 °C (rechts, 3.60 mg/250 mL) von poly- 133-co-243	293

Abbildung 6.30: GP-Chromatogramm (links) und CD-und UV/Vis-Spektrum 20 °C (rechts, 3.54 mg/250 mL) von poly- 133-co-277 .	294
Abbildung 6.31: GP-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD-und UV/Vis-Spektrum (rechts, 3.18 mg/250 mL) von poly- <i>ent</i> - 133-co-212 .	294
Abbildung 6.32: GP-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD-und UV/Vis-Spektrum (rechts, 2.79 mg/250 mL) von poly- 316-co-212 .	295
Abbildung 6.33: GP-Chromatogramm (links) und CD-und UV/Vis-Spektrum 20 °C (rechts, 3.24 mg/250 mL) von poly- 188-co-212 .	296
Abbildung 6.34: GP-Chromatogramm (links) und CD-und UV/Vis-Spektrum 20 °C (rechts, 3.60 mg/250 mL) von poly- 133-co-265 .	296
Abbildung 6.35: GP-Chromatogramm von poly- 314-co-212 .	297
Abbildung 6.36: GP-Chromatogramm von poly- 314-co-251 .	298
Abbildung 6.37: GP-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD-und UV/Vis-Spektrum (rechts, 3.26 mg/250 mL) von poly- 192 .	298
Abbildung 6.38: Übersicht der verwendeten chiralen Monomere auf Aminosäurebasis.	299
Abbildung 6.39: Übersicht der verwendeten all-in-one Monomere (Aminosäuren).	300
Abbildung 6.40: Übersicht der verwendeten achirale Monomere.	301
Abbildung 6.41: Übersicht der verwendeten Monomere (Fluoren).	302

Verzeichnis der Schemata

Schema 1.1: Asymmetrische Hydrierung von Methylenbernsteinsäuredimethylester 7 nach REETZ. ^[28]	5
Schema 2.1: In der Literatur häufig verwendete Bedingungen für Schützung und anschließende Entschützung der Phosphanfunktion. ^[45-48, 53]	8
Schema 2.2: Anionische Polymerisation von Triphenylmethylmethacrylat 16 zu helikal-chiralem poly- 16 .	10
Schema 2.3: Einsatz helikal-chiraler Polymethacrylate in der asymmetrischen Katalyse. ^[54]	13
Schema 2.4: Polymerisation eines Isonitrils 17 , Strukturausschnitt eines Polyisonitrils 17 und häufig verwendete Katalysatoren für die Polymerisation. ^[85]	14
Schema 2.5: <i>Merry-go-round</i> Mechanismus. ^[68]	15
Schema 2.6: Polymerisation des chiralen Isonitrils 39 unter verschiedenen Bedingungen ^[89-90] (abgewandelt von Literatur ^[85]).	16
Schema 2.7: Erstes phosphanyliertes Polyisonitril, realisiert aus dem racemischen Monomer 41 . ^[91]	17
Schema 2.8: Polymerisation zu helikal-chiralem Polyisonitril 42 und dessen Entschützung für nachfolgende Katalyseexperimente. ^[94]	17
Schema 2.9: RAUHUT-CURRIER Reaktion mit helikal-chiralem poly- 44 als Organokatalysator. ^[94]	18
Schema 2.10: Oligomerisierung von 1,2-Diisonitril 48 mittels GRIGNARD-Reagenz zu Chinoxalinoligomeren. ^[95]	19
Schema 2.11: Retrosynthese des 1,2-Diisonitrils 51 unter Verwendung einer Thiadiazol-Schutzgruppe. ^[100]	20
Schema 2.12: Polymerisation von Monomer 51 mit Alkoxyseitenketten und anschließender Kettenabbruch mit MeMgBr. Das Polymer poly- 51 (rechts) weist flüssigkristallines Verhalten auf. ^[98]	20
Schema 2.13: Gangselektive Polymerisation durch Übertrag einer chiralen Kopfgruppe Ar* und deren erzeugter Überschuss einer Gangrichtung (<i>screw-sense excesses</i> [<i>se</i>] – Überschuss einer Gangrichtung). ^[104-106]	21

Schema 2.14: Synthese eines helikal-chiralen Polychinoxalins aus chiralen 58 und achiralen 51 Monomerbausteinen. ^[108]	22
Schema 2.15: Polymerisation des chiralen Monomers 58 und Lösemittel bzw. Druck gesteuerte Helixinversion von poly- 58 . ^[109-110]	23
Schema 2.16: Synthese des hochmolekularen phosphanylierten Polychinoxalins und dessen Desulfurierung zu poly- 58-co-60 . ^[112]	24
Schema 2.17: Asymmetrische Katalyse mit PQXPhos samt Verwendung der Lösemittel-bedingten Helixinversion. ^[112]	24
Schema 2.18: Synthese und Polymerisation eines Isocyanats 64	26
Schema 2.19: Basischer Abbau von Polyisocyanaten poly- 64 zu Trimeren 70	27
Schema 2.20: Deuterierte Isocyanate und deren kooperativer Effekt. ^[129-130]	28
Schema 2.21: Asymmetrische Katalyse basierend auf dem helikal-chiralen Polyisocyanat poly- 73-co-77 . ^[54]	29
Schema 2.22: Die Polycarbodiimide können als Hybrid aus Polyisonitril und Polyisocyanat angesehen werden. ^[135]	30
Schema 2.23: Synthese und Polymerisation eines unsymmetrisch substituierten Carbodiimids 65 . ^[139]	31
Schema 2.24: Polymerisation eines chiralen Carbodiimids 81 mit anschließendem <i>Annealing</i> (oben) ^[139] und Polymerisation eines achiralen Carbodiimids 82 mittels chiraalem Katalysator (unten). ^[141]	32
Schema 2.25: Synthese eines Endgruppen-funktionalisierten Polycarbodiimids und dessen 1,3-dipolare Cycloadition. ^[145]	33
Schema 2.26: Synthese des polymeren Reduktionsreagenz poly- 91 . ^[146]	33
Schema 2.27: Polymerisation von Acetylen 92 und die daraus resultierenden vier isomeren Formen von Polyacetylen.	35
Schema 2.28: Insertions- und Metathese-Polymerisationsmechanismus der Acetylene. Schema nach Literatur. ^[160] ..	36
Schema 2.29: Beispiel für den <i>sergeant&soldier</i> -Effekt in Polyacetylenen, anhand des Copolymers poly- 102-co-103 . ^[164]	37
Schema 2.30: Beispiel für den <i>majority-rules</i> -Effekt in Polyacetylenen, anhand des Copolymers poly- 102-co- <i>ent-102</i> . ^[167]	38
Schema 2.31: Gangselektive Polymerisation mit homochiralem Phenylethylamin und Verwendung der erhaltenen enantiomeren Polymere von poly- 104-co-105 in der asymmetrischen Addition von Diethylzink an Benzaldehyd 106 . ^[169]	39
Schema 2.32: Polymeranaloge Umsetzung eines achiralen Polymers poly- 108 zu einem helikal-chiralen Polymer poly- 109 . ^[170]	39
Schema 2.33: <i>Stimuli-responsive</i> Polymer am Beispiel der Polycarbonsäure poly- 110 . ^[173-174] Weitere Beispiele basierend auf Phosphorsäure poly- 113 . ^[175] und Sulfonsäure poly- 114 . ^[176]	40
Schema 2.34: Asymmetrische Reduktion eines Imins 115 mit Hilfe eines Poly(phenyl)acetylen-Katalysators. Beispiel für einen <i>mismatched</i> Fall. ^[177]	41
Schema 2.35: Asymmetrische Synthese mit einem Copolymer bestehend aus einem katalytisch-inaktiven, chiralen Monomer 121 und einem katalytisch aktiven, achiralen Monomer 122 . ^[178]	42
Schema 2.36: Asymmetrische Hydrierung von 2-Acetonaphthon 123 katalysiert durch Polyacetylen-Ruthenium- Komplex poly- 125 . ^[179]	43
Schema 2.37: Postuliertes vorgelagertes Gleichgewicht in der Triphenylphosphan-unterstützten Rhodium- katalysierten Polymerisation von Acetylenen. Schema in Anlehnung an die Literatur. ^[181]	44
Schema 3.1: Zerlegung der funktionellen Gruppen von PAValDec 133 in deren Aufgabe im Polymer und aus dieser Struktur hervorgehende theoretisch mögliche Ankerpunkte für Phosphan-Gruppen.	46
Schema 3.2: Schematische Darstellung eines Copolymers aus PAValDec 133 und einem phosphanylierten Monomer 136 (oben). Darstellung eines phosphanylierten helikal-chiralen Polymers und damit durchgeführter asymmetrischer Katalyse (unten).	47
Schema 4.1: Realisierung eines phosphanylierten Monomers 137 aus dem konzeptionellem Vorgänger 134 sowie retrosynthetische Zerlegung des Monomers 137	49

Schema 4.2: Synthese von 4-Acetylenbenzoesäure 110 und den auf N-Hydroxysuccinimid- bzw. Pentafluorophenol-basierenden Aktivestern 144 sowie 108 . ^[62, 170, 185]	50
Schema 4.3: Synthese von PAValDec 133 ausgehend von (s)-Valin 145 . ^[62]	50
Schema 4.4: Synthese von 4-Iodphenylalanindecylester-Ammoniumtosylat 148 ausgehend von (s)-Phenylalanin 147 . ^[186]	51
Schema 4.5: Synthese des Zielmoleküls PAPhe(PPh ₂)Dec 137	51
Schema 4.6: Verwendung der Boc-Schutzgruppe in der Synthese zu PAPhe(PPh ₂)Dec 137	52
Schema 4.7: Versuche zur Schützung der Phosphanfunktion in Monomervorläufer 151 und Monomer 137 für die bevorstehende Polymerisation.	54
Schema 4.8: Versuche der Polymerisation verschiedener Phosphanspezies mittels [Rh(nbd)Cl] ₂ 99/Et ₃ N und Rh(nbd)BPh ₄ 100	55
Schema 4.9: Zwei mögliche Szenarien ein phosphanyliertes, helikal-chirales Polymer über polymeranaloge Umsetzung zu synthetisieren. Route A : Reaktion eines nicht stereoregulären Polymers mit einem chiralen Baustein. Route B : Stereoreguläres Polymer mit derivatisierbarer Seitenkette. Die nicht umgesetzte funktionelle Gruppe soll schematisch die Schwierigkeit des vollständigen Umsatzes und der Reaktionskontrolle am Polymer andeuten.	57
Schema 4.10: Polymeranaloge Umsetzung gegenüber direkter Polymerisation zu poly- 133	58
Schema 4.11: Realisierung des stereoregulären Polyacetylen poly- 158 mit derivatisierbarer Seitenkette	61
Schema 4.12: Synthese von PASerDec 160 über zwei Stufen.....	61
Schema 4.13: Synthese des Boran-geschützten Phosphan-Aktivesters 166	62
Schema 4.14: Polymerisation von PASerDec 160 und polymeranaloge Umsetzung des erhaltenen Polymers mit Phosphan-Aktivester 166	63
Schema 4.15: Veresterung von PASerDec 160 mit Phosphan-Aktivester 166 als monomeres Testsystem.	65
Schema 4.16: Allylische Substitution von Diphenylpropylenacetat 24 nach der BSA-Methode. ^[192]	66
Schema 4.17: Asymmetrische Hydrierung von Acetamidozimtsäuremethylester 168 zu Phenylalanin-Derivat 169 . 68	
Schema 4.18: Darstellung des Polymerisationskatalysators 101 und dessen Anwendung in der Polymerisation von Phenylacetylenen 172	70
Schema 4.19: Erstmalige Verwendung von Rh(nbd)(TPV)(PPh ₃) 101 für die Polymerisation der bereits dargestellten phosphanylierten Monomere (137 und 167).....	71
Schema 4.20: Entschützung von poly- 167 mit DABCO. Als Nebenreaktion tritt dabei die Eliminierung des Diphenylphosphinobenzoats 175 auf, was zur Bildung des Dehydroalanin-Derivats 174 führt.....	74
Schema 4.21: Mögliche phosphanylierte Monomere auf Basis des Iodphenylalanin-Derivats 150	76
Schema 4.22: Synthese des Monomers 176 über eine SONOGASHIRA-Reaktion, Boc-Entschützung mittels methanolischer HCl und Amidbildung mit Phosphan-Aktivester 166	76
Schema 4.23: Synthese von PAPhe(PPh ₂ -BH ₃)Dec 153 mit den Kupplungsbedingungen von GAUMONT ^[196] für Diphenylphosphan-Boran mit Arylhalogeniden.	77
Schema 4.24: Polymerisation der beiden auf Phenylalanin-basierenden Monomere 176 und 153	78
Schema 4.25: Synthese weiterer phosphanylierter Synthesebausteine, das Phosphan-Benzylbromid 181	80
Schema 4.26: Synthese von Valin-Monomer 179 und Valinol-Monomer 185 ausgehend von (s)-Valin 145	81
Schema 4.27: Polymerisation von Valin-Monomer 179 und Valinol-Monomer 185	81
Schema 4.28: Asymmetrische Hydrierung mit poly- 179 als helikal-chiraler Ligand.	83
Schema 4.29: Erste Versuche der Synthese von Tyrosin-Derivat PATyrDec 188 . Ohne die Verwendung von Schutzgruppen entsteht dabei das Nebenprodukt 189 , was nicht vollständig entfernt werden konnte und in einer Polymerisation als Quervernetzer dient.	84
Schema 4.30: Synthese des Tyrosin-Derivats PATyrDec 188 mit Verwendung von TBDMS als Schutzgruppe. Dabei wurde die Bildung des Quervernetzers 189 ausgeschlossen.....	85

Schema 4.31: Polymerisation von PATyr(TBDMS)Dec 191 und PATyrDec 188 mittels [Rh(nbd)Cl] ₂ /Et ₃ N.....	85
Schema 4.32: Synthese des phosphanylierten Tyrosin-Monomers 192 über die Veresterung mit Phosphan-Aktivester 166	87
Schema 4.33: Polymerisation von PATyr(PPh ₃ -BH ₃)Dec 192	87
Schema 4.34: Asymmetrische Hydrierung mit dem helikal-chiralen Ligand poly- 192 , welches den ersten erfolgreichen Vertreter der phosphanylierten Poly(phenyl)acetylene darstellt.	89
Schema 4.35: Synthese von Ethinyldiphenylphosphan-Boran-Komplex 194 . Die Synthese ist angelehnt an die Literatur. ^[197-198]	91
Schema 4.36: Polymerisationsansätze für Ethinyldiphenylphosphan 193 und dessen Boran-Komplex 194	92
Schema 4.37: Retrosyntheschema der einfachsten Boran-geschützten und phosphanylierten Phenylacetylen-Derivate. Dabei sind die Schlüsselschritte die SONOGASHIRA-Reaktion und eine Metallierung bzw. Kreuzkupplung zur Einführung der Phosphaneinheit.....	93
Schema 4.38: Darstellung des literaturbekannten Phosphan-Borans 201 . Die anschließende SONOGASHIRA-Reaktion führte mit keinem der verwendeten Protokolle zur Bildung des gewünschten Produkts.	94
Schema 4.39: Synthese des ersten Boran-geschützten phosphanylierten Phenylacetylen über eine lineare Route bzw. als <i>one-pot</i> Synthese.	95
Schema 4.40: Homopolymere und Copolymere aus dem chiralen Monomer PAValDec 133 und dem achiralen, phosphanylierten PA- <i>p</i> -PPh ₂ -BH ₃ 206	95
Schema 4.41: Allylische Substitution mit den dargestellten poly- 133-co-206 verschiedener Zusammensetzungen. 100	
Schema 4.42: Synthese des <i>ortho</i> -Phenyl Monomers 209	100
Schema 4.43: Fehlgeschlagene Polymerisation von Monomer 209 als Homo- und Copolymer.	101
Schema 4.44: Synthese des <i>meta</i> -Phenyl Monomers 212	101
Schema 4.45: Darstellung des Copolymers poly- 133-co-212	102
Schema 4.46: Allylische Substitution mit dem dargestellten poly- 133-co-212 als Ligand.	103
Schema 4.47: Synthese des Amid-Derivats 216 über das literaturbekannte 4-Diphenylphosphinoanilin 214 . ^[206]	104
Schema 4.48: Homopolymere und Copolymere aus dem chiralen Monomer PAValDec 133 und dem achiralen, phosphanylierten Amid-Derivat 216	105
Schema 4.49: Allylische Substitution mit den dargestellten poly- 133-co-216 verschiedener Zusammensetzungen. 107	
Schema 4.50: Versuche der Amidbildung bzw. FISCHER-veresterung von Aminoisobuttersäure 217	108
Schema 4.51: Durchgeführte Syntheseroute zum phosphanylierten Aminoisobuttersäure-Monomer 223 . Das Produkt konnte aus dem Reaktionsgemisch nicht isoliert werden.	108
Schema 4.52: Synthese von PAAMP(PPh ₃ -BH ₃) 226 aus 2-Amino-2-methylpropanol 224	109
Schema 4.53: Polymerisation der beiden phosphanylierten Monomere 226 und 185 mit PAValDec 133	110
Schema 4.54: Allylische Substitution mit den dargestellten poly- 133-co-226 und poly- 133-co-185	111
Schema 4.55: Retrosyntheschema der Biphenyl-Derivate 227 . Dabei wurden als Schlüsselschritte die Metallierung bzw. Kreuzkupplung zum Biphenyl-Grundgerüst ausgemacht.	113
Schema 4.56: Synthese des 4-4'-Biphenyl-Derivats 232 über eine SUZUKI-Kupplung. ^[209]	114
Schema 4.57: Synthese des 4,2'-Biphenyl-Derivats 234 über eine NEGISHI-Kupplung. ^[210]	114
Schema 4.58: Polymerisation der beiden phosphanylierten Monomere 232 und 234 mit PAValDec 133	115
Schema 4.59: : Allylische Substitution mit den dargestellten poly- 133-co-232 und poly- 133-co-234 als Liganden. 116	
Schema 4.60: Synthese des 3,3'-Biphenyl-Derivats 236	116
Schema 4.61: Synthese des 3,2'-Biphenyl-Derivats 238	117

Schema 4.62: Polymerisation der beiden phosphanylierten Monomere 236 und 238 mit PAValDec 133	117
Schema 4.63: Allylische Substitution mit dem dargestellten poly- 133-co-236 als Liganden.	118
Schema 4.64: Durchgeführte Syntheseroute zu 2,2'-Biphenyl-Derivat 241 . Die Synthese scheiterte daran, dass die Phosphan-Schützung durch Boran nicht erfolgreich war.	119
Schema 4.65: Synthese des 4,2'-Biphenyl-Derivats 243	120
Schema 4.66: Polymerisation des phosphanylierten Monomers 243 mit PAValDec 133	120
Schema 4.67: Allylische Substitution mit dem dargestellten poly- 133-co-243 als Liganden.	121
Schema 4.68: Strukturoptimierung des 4,4'-Biphenyl-Derivats 232 hin zum allgemeinen Fluoren-Derivat 244	123
Schema 4.69: Retrosynthetische Zerlegung des Fluoren-Monomers 244	124
Schema 4.70: Synthese des phosphanylierten Fluoren-Derivats 251 über dessen literaturbekannte Vorläufer.	124
Schema 4.71: Polymerisation des phosphanylierten Fluoren-Monomers 251 mit PAValDec 133	125
Schema 4.72: Allylische Substitution mit dem dargestellten poly- 133-co-251 als Liganden.	126
Schema 4.73: Synthese chiraler Alkylbromide 253 und 256 aus den chiralen Naturstoffen (s)-2-Methylbutanol 252 ^[214] und (s)-Citronello ^[215]	126
Schema 4.74: Synthese der chiralen, phosphanylierten Fluoren-Monomere 261 und 262	127
Schema 4.75: Polymerisation der chiralen, phosphanylierten Fluoren-Monomere 261 und 262	128
Schema 4.76: Realisierung des Fluoren-Derivats 263 mit Phosphan-Einheiten in der 9-Position.	129
Schema 4.77: Retrosyntheseschema des Fluoren-Monomers 264 mit Benzyleinheiten.	129
Schema 4.78: Synthese des phosphanylierten Fluoren-Derivat 264 mit Benzyleinheiten.	130
Schema 4.79: Retrosynthetische Zerlegung des Fluoren-Monomers 265 mit Phenyleinheiten. Zunächst müssen die beiden möglichen Schnitte des Fluoren-Grundkörpers bewertet werden. Nach Entscheidung für „Route A“ wurde das Biphenyl 270 mit Esterfunktion noch in dessen Synthons zerlegt.	131
Schema 4.80: Syntheseschema des Fluoren-Monomers 265 ausgehend von o-Iodbenzoesäure 273 . Im Verlaufe der Reaktionssequenz konnte ein weiteres phosphanyliertes Monomer (269) erhalten werden.	132
Schema 4.81: Synthese der Copolymere poly- 133-co-264 und poly- 133-co-265	133
Schema 4.82: Allylische Substitution mit den dargestellten poly- 133-co-264 und poly- 133-co-265 als Liganden.	134
Schema 4.83: Konzept der Strukturoptimierung der beiden bisher erfolgreichsten achiralen Monomere 251 und 212 durch Erhöhung des sterischen Anspruchs.	136
Schema 4.84: Retrosynthetische Zerlegung von Fluoren-Monomer 277 zu literaturunbekanntem Biphenyl-Ester 280 (oben) bzw. literaturbekanntem Dibromfluoren 283 (unten).	137
Schema 4.85: Synthesesequenz des sterisch anspruchsvolleren Fluoren-Derivats 277 ausgehend von Fluoren 284	138
Schema 4.86: Synthese des Copolymers poly- 133-co-277	139
Schema 4.87: Allylische Substitution mit dem dargestellten poly- 133-co-277 als Liganden.	140
Schema 4.88: Durchgeführte Syntheseroute für die sterisch anspruchsvolleren Phenyl-Derivate 290 und 278	140
Schema 4.89: Durchgeführte Syntheseroute für das Naphthalin-Derivat 296	141
Schema 4.90: Versuche der SONOGASHIRA-Kupplung mit verschiedenen Acenaphthen-Derivaten.	142
Schema 4.91: Versuche der Realisierung eines phosphanylierten Monomers auf Acenaphthen-Basis über die COREY-FUCHS Reaktion.	143
Schema 4.92: Erfolgreiche Synthese des zweifach <i>meta</i> -substituierten Monomer 309	143
Schema 4.93: Synthese der beiden chiralen Fluoren-Monomere 311 und 314	144
Schema 4.94: Polymerisation der chiralen Fluorene 311 und 314	145
Schema 4.95: Synthese der Copolymere poly- 160-co-212 und poly- 188-co-212	146
Schema 4.96: Allylische Substitution mit den dargestellten poly- 160-co-212 und poly- 188-co-212 als Liganden.	147

Schema 4.97: Synthese von Valin-Monomeren PAVaIBn 316 und PAVaIDec <i>ent</i> - 133 .	147
Schema 4.98: Darstellung des Homopolymers poly- 316 sowie der Copolymere poly- 316-co-212 und poly- <i>ent</i> - 133-co-212 .	148
Schema 4.99: Allylische Substitution mit den helikal-chiralen Liganden poly- 316-co-212 , poly- 133-co-212 und poly- <i>ent</i> - 133-co-212 .	150
Schema 5.1: Synthese des ersten phosphanylierten Monomers PAPhe(PPh ₂)Dec 137 und dessen gescheiterte Polymerisationsversuche.	151
Schema 5.2: Darstellung von PPAValDec poly- 133 über die polymeranaloge Route (rechts) und über eine direkte Polymerisation (links).	152
Schema 5.3: Polymeranaloge Umsetzung von PPASerDec poly- 160 mit phosphanyliertem Aktivester 166 zum ersten bekannten, phosphanylierten Poly(phenyl)acetylen.	153
Schema 5.4: Direkte Polymerisation von phosphanylierten Monomeren am Beispiel des Serin-Derivats 167 .	154
Schema 5.5: Anwendung von Tyrosin-Derivat poly- 192 als chiraler Ligand. Mit diesem Liganden konnten die ersten moderaten Enantiomerenüberschüsse für phosphanylierte Poly(phenyl)acetylene erzeugt werden.	155
Schema 5.6: Copolymerisation von PAVaIDec 133 mit phosphanylierten <i>para</i> -Phenyl 206 bzw. Amid-Derivat 216 .	156
Schema 5.7: Erste deutliche Enantiomerenüberschüsse in der allylischen Substitution mit dem Copolymer poly- 133-co-212 als chiraalem Ligand.	157
Schema 5.8: Allylische Substitution mit dem Copolymer poly- 133-co-251 als chiraalem Liganden.	158
Schema 5.9: Allylische Substitution mit den Copolymeren poly- 316-co-212 , poly- 133-co-212 und poly- <i>ent</i> - 133-co-212 .	160
Schema 5.10: Strukturoptimierung des phosphanylierten Serin-Derivats 167 .	161
Schema 5.11: Mögliche Polymerisation des phosphanylierten, disubstituierten Acetylens 322 .	164

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Übersicht der Ergebnisse der Katalysereaktionen (Hydrierung und allylische Substitution).	303
--	-----

Abkürzungen und Akronyme

abs.	absolutiert
Ac	Acetyl
APCI	<i>atmospheric pressure chemical ionization</i>
Äq.	Äquivalente
Ar	chiraler Initiatorrest
BINOL	1,1'-Bis-2-naphthol
Boc	<i>tert</i> -Butoxycarbonyl
br	breit
BSA	Bis(trimethylsilyl)acetamid
BuLi	Butyllithium
Bn	Benzyl
CD	Circulardichroismus
CDI	1,1'-Carbonyldiimidazol
COD	1,5-Cyclooctadien
d	Dublett
DABCO	1,4-Diazobicyclo[2.2.2]octan
DC	Dünnschichtchromatographie
DCC	Dicyclohexylcarbodiimid
DCE	1,2-Dichlorethan
DCM	Dichlormethan
Dec	Decyl
DMAP	4-(Dimethylamino)pyridin
DMF	Dimethylformamid
DMM	Dimethylmalonat
DMO	2,7-Dimethyloctyl
DMSO	Dimethylsulfoxid
EA	Elementaranalyse
EDC	1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid
EE	Essigester
ee	Enantiomerenüberschuss
EI-MS	Elektronenstoß-Massenspektrometrie
ent	enantiomer
ESI-MS	Elektronenspray-Massenspektrometrie
EtOH	Ethanol
FDA	<i>Food and Drug Administration</i>
FG	Funktionelle Gruppe
ges.	gesättigt
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
hfc	Heptafluoropropylhydroxymethylen-(+)-camphorat
HOSu	Hydroxysuccinimid

HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i>
HRMS	<i>High Resolution Mass Spectrometry</i>
Hz	Hertz
Ini	Initiator
J	Kopplungskonstante
konz.	konzentriert
KOtBu	Kalium- <i>tertiär</i> -butanolat
LAH	Lithiumaluminiumhydrid
LDA	Lithiumdiisopropylamid
MeBu	Methylbutyl
MS	Massenspektrometrie
nbd	Norbornadien
NBS	N-Bromsuccinimid
NMR	Kernresonanzspektroskopie
ORD	Optische Rotationsdispersion
Pa	Pascal
PA	Phenylacetylen
PE	Petrolether
PEG	Polyethylenglycol
PQXPhos	Polyquinoxaline-2,3-diyl-phosphine
<i>p</i> TsOH	<i>para</i> -Toluolsulfonsäure
<i>rac</i>	racemisch
R _f	Retentionsfaktor
rpm	<i>rounds per minute</i>
RT	Raumtemperatur
<i>se</i>	<i>screw-sense excess</i>
T	Temperatur
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
TBDMS	<i>tert</i> -Butyldimethylsilyl
TCE	1,1,2-Trichlorethan
tert	tertiär
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
T _M	Schmelzpunkt
TMS	Trimethylsilyl
TPV	Triphenylvinyl
UV	Ultraviolett

1 Einleitung

Chiralität ist zu einem Schwerpunkt in der Erforschung und Entwicklung von Medikamenten geworden, da Stereoisomere unterschiedliche pharmakologische Wirkungen erzeugen können.^[1-3] Der wohl bekannteste Fall ist das unter dem Markennamen CONTERGAN vertriebene *rac*-Thalidomid **1** (Abbildung 1.1). Das (R)-Thalidomid **1** hat dabei sedierende Wirkung, das (S)-Thalidomid **1** wirkt teratogen.^[4] Eine Verabreichung des enantiomerenreinen (S)-Thalidomid **1** ist durch dessen Racemisierung *in vivo* dennoch nicht möglich.^[5-6]

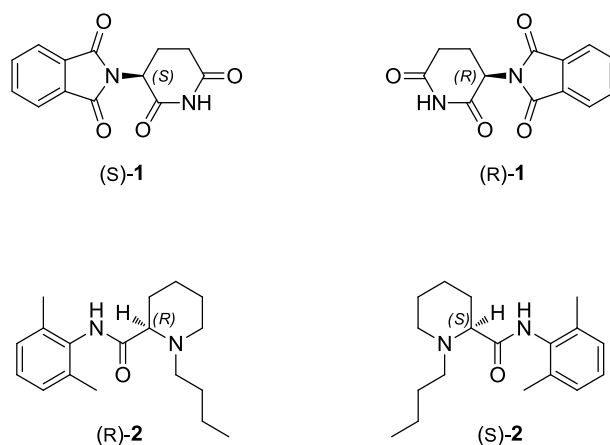


Abbildung 1.1: Struktur von Thalidomid **1** und Bupivacain **2**

Um Nebenwirkungen der ungewünschten Stereoisomere zu verhindern, veröffentlichte 1992 die amerikanische Behörde für Lebens- und Arzneimittel (FDA) Richtlinien, nach denen chirale Medikamente nur das wirksame Enantiomer enthalten sollten.^[7] Dies führte bei der Zulassung neuer Medikamente schrittweise zur Verdrängung der Racemate zu Gunsten der enantiomerenreinen Verbindungen (Abbildung 1.2).

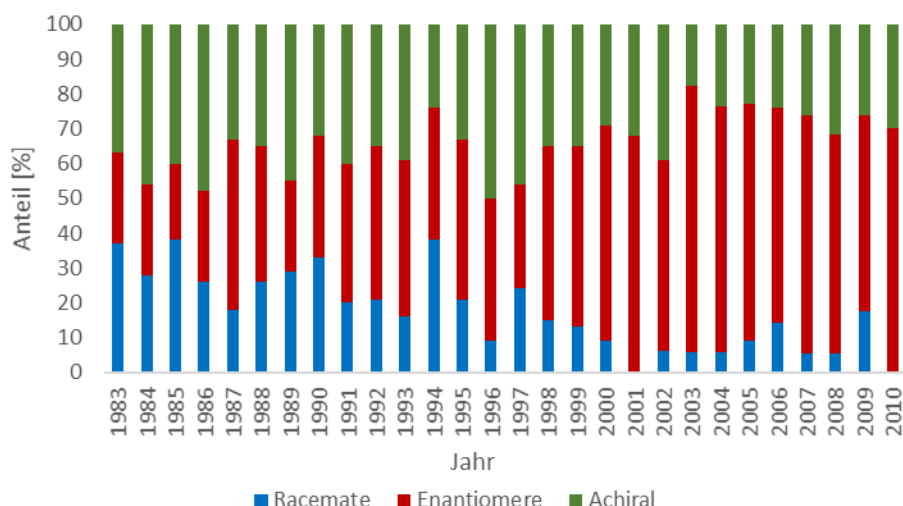


Abbildung 1.2: Verteilung der weltweit zugelassenen Medikamente nach deren Chiralität. Daten entnommen aus der Literatur.^[8-9]

Dieser Paradigmenwechsel betrifft nicht nur die neu zugelassenen Wirkstoffe, sondern auch bereits jahrelang auf dem Markt befindliche Racemate.^[10] Dieser sogenannte „*chiral switch*“^[1, 11] (Ersatz des Racemats durch das wirksamere Enantiomer) des breit angewendeten Lokalanästhetikums Bupivacain **2** (Abbildung 1.1) führte zu einer deutlich reduzierten Kardiotoxizität bei Verwendung des (S)-Enantiomers gegenüber dem (R)-Enantiomer oder dem Racemat.^[12-13]

Die Synthese enantiomerenreiner Verbindungen stellt nach wie vor eine große Herausforderung in der organischen Chemie dar, besonders unter Berücksichtigung der Aspekte Ökonomie, Ökologie und Reinheit des erhaltenen Produkts.^[14]

Es existieren drei klassische Möglichkeiten enantiomerenreine Verbindungen zu synthetisieren (Abbildung 1.3).

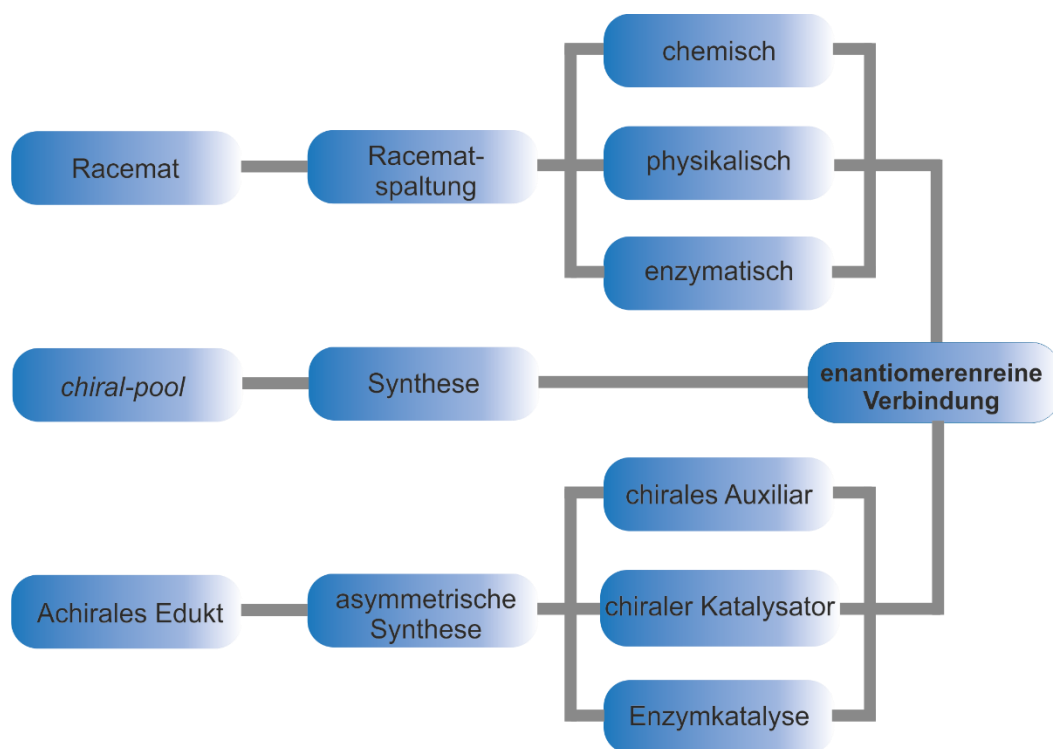


Abbildung 1.3: Schematische Darstellung der Methoden zur Synthese enantiomerenreiner Verbindungen. Die Abbildung ist der Literatur^[14] nachempfunden.

Die Racematspaltung etwa durch Kristallisation mit einem chiralen Co-Agens (Hilfsstoff), enzymatischer Umsetzung oder chiraler Chromatographie bietet einen einfachen Weg eine enantiomerenreine Substanz zu erhalten. Die Ausbeute ist in vielen Fällen auf 50 % begrenzt, da das ungewünschte Enantiomer gebildet wird, aber abgetrennt werden muss.

Diese Methode ist unter atomökonomischen und ökologischen Aspekten den anderen Methoden unterlegen. Eine Ausnahme bietet die dynamisch kinetische Racematspaltung, bei der die Substrate in einem vorgelagerten Epimerisierungsgleichgewicht liegen. Hierbei sind quantitative Ausbeuten theoretisch möglich.^[15-17]

Der „chiral pool“-Ansatz startet mit enantiomerenreinen Naturstoffen, die mit literaturbekannten Transformationen zum gewünschten Produkt umgesetzt werden. Eine Fülle bekannter und zugänglicher Naturstoffe (wie Aminosäuren, Terpene oder Zucker) macht diesen Ansatz zu einer attraktiven Alternative, sofern gewisse Anforderungen erfüllt sind. Der Naturstoff muss in der richtigen Konstitution und Konfiguration vorliegen, sowie in hohen Quantitäten im entsprechenden Organismus vorkommen und in guter Reinheit isolierbar sein, was eine Limitation für diesen Ansatz darstellt.^[18]

Die asymmetrische Synthese geht von achiralen Verbindungen aus und kann grob in drei Untermethoden eingeteilt werden. Allen drei Ansätzen ist gemein, dass das achirale Edukt durch kovalente Anbringung eines Auxiliars oder temporäre Bindung eines Katalysators diastereomorphe Übergangszustände ausbilden kann. Je größer der energetische Unterschied der diastereomorphen Übergangszustände, umso bevorzugter wird ein Enantiomer gebildet.^[19]

Die chiralen Auxiliare müssen an das Molekül angebracht und nach erfolgter Transformation ohne Beeinträchtigung der neu gebildeten stereogenen Elemente und der anderen im Molekül enthaltenen funktionellen Gruppen wieder abgespalten werden. Bei nicht erfolgreichem Recycling des chiralen Auxiliars hat diese Methode eine geringe Atomökonomie. Des Weiteren resultiert durch stöchiometrischen Einsatz des Auxiliars und den damit verbundenen zwei zusätzlichen Syntheseschritten eine niedrige Effizienz.^[20]

Enzyme können im industriellen Maßstab eingesetzt werden und arbeiten substratspezifisch, was sie für spezielle Anwendungen eignet, aber ein breites Spektrum kann meist nicht umgesetzt werden. Darüber hinaus hat dieser Ansatz häufig geringe Raum-Zeit-Ausbeuten.^[21]

Die asymmetrische Synthese basierend auf chiralen Katalysatoren ist die vielseitigste dieser Methoden. Dabei wird die chirale Information des Katalysators auf ein Vielfaches an Produktmolekülen abgebildet („*chiral multiplication*“).^[19]

Neben der im Vergleich jüngeren Organokatalyse^[22] bestechen die Übergangsmetall-katalysierten asymmetrischen Synthesen durch ihren bereits etablierten Einsatz. So ist es auch nicht verwunderlich, dass dieses wichtige Werkzeug der organischen Synthese 2001 den Chemie-Nobelpreis für KNOWLES, NOYORI und SHARPLESS bedeutete.^[23]

Es existiert eine Vielzahl an Liganden für die Übergangsmetallkatalyse, viele davon sind kommerziell erhältlich. Erstaunlicherweise zeigen gewisse Katalysatorsysteme hohe Enantioselektivitäten in einer Breite verschiedener Reaktionstypen über verschiedenste Substrate. Die Suche nach immer besser werdenden Katalysatorsystemen zielt unter anderem auf die Entdeckung solcher „*privileged chiral catalysts*“ ab.^[24] Die Liganden können dabei unterschiedliche Chiralitätsquellen besitzen, darunter zentrale, axiale, planare und helikale Chiralität (Abbildung 1.4).

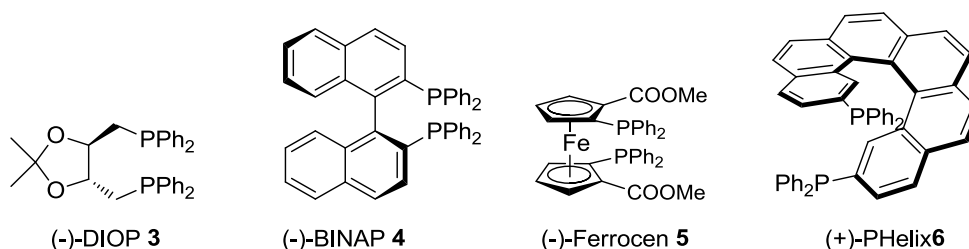
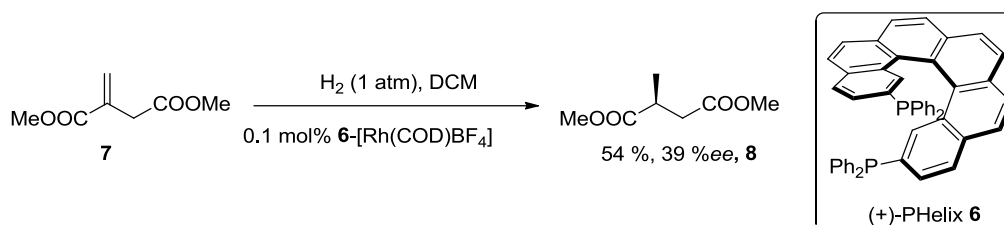


Abbildung 1.4: Beispiel für zentrale (-)-DIOP **3**,^[25] axiale (-)-BINAP **4**,^[26] planare (-)-Ferrocen **5**^[27] und helikale (+)-PHelix **6**^[28] Chiralität.

Die Verwendung eines niedermolekularen helikal-chiralen Liganden wurde erstmals von REETZ beschrieben.^[28] Dabei wurde das Helicen **6** in der Rhodium-katalysierten Hydrierung von Methylenbernsteinsäuredimethylester **7** eingesetzt (Schema 1.1). Zu einem späteren Zeitpunkt wurde dieser Ligand auch für die Palladium-katalysierte allylische Substitution verwendet.^[29]



Schema 1.1: Asymmetrische Hydrierung von Methylenbernsteinsäuredimethylester **7** nach REETZ.^[28]

Die Stoffklasse der Helicene ist nur über eine aufwendige Synthese, die chirale Chromatographie enthält, zugänglich.^[30] Trotz den bereits publizierten Anwendungsmöglichkeiten, existiert vergleichsweise wenig Literatur zu diesem Thema.^[31]

Die hier behandelten asymmetrischen Katalysen haben gemein, dass sie fast ausschließlich in Lösung stattfinden und damit der homogenen Katalyse zugeordnet werden können. Ein Nachteil der homogenen Katalyse ist der Verbleib des Katalysators im Reaktionsgemisch. Zum einen ist es wünschenswert den Katalysator zurückzugewinnen, damit eine Wiederverwendbarkeit gewährleistet ist. Zum anderen ist der Verbleib des meist toxischen

Metallzentralatoms im Produkt für spätere Anwendungen undenkbar. Die Vorteile der guten Reaktionsführung der homogenen Katalyse kombiniert mit der Abtrennbarkeit des Katalysatorsystems der heterogenen Katalyse bietet die Verwendung von löslichen Polymeren. Diese können durch Ultrafiltration oder Fällung aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden.^[32-33] Die Anbringung eines katalytischen Zentrums an ein Polymer ist auf verschiedene Weisen denkbar (Abbildung 1.5).^[34]

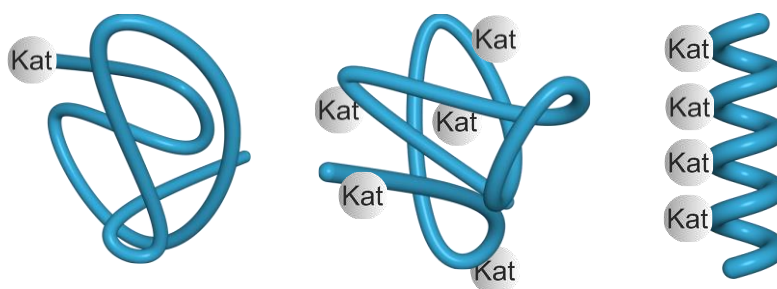


Abbildung 1.5: Schematische Darstellung eines löslichen Polymers als *single-site* Katalysator (links), *multiple-site* Katalysator aus einem *random coil* (Mitte), *multiple-site* Katalysator an einem stereoregulären Polymer (Helix, rechts).

Die *single-site* Katalysatoren (Abbildung 1.5) haben ein geringes Verhältnis an aktiven katalytischen Einheiten pro Masseneinheit Polymer. Der Vorteil der einfacheren Abtrennung ist damit der Notwendigkeit gewichen große Mengen Polymer abtrennen zu müssen. Daher werden *multiple-site* Katalysatoren bevorzugt. Im Falle der stereoirregulären *random coils*, weisen die aktiven Zentren unterschiedliche Mikroumgebungen auf. Dadurch kann die Ausbeute und Selektivität der asymmetrischen Synthesen beeinträchtigt werden.^[35-36]

Die aktiven Zentren der *multiple-site* Katalysatoren an einem idealen stereoregulären Polymer (Helix) weisen alle dieselbe Umgebung auf. Die helikale Chiralität kann zudem als einziger Stereoinduktor auftreten, was die Möglichkeit bietet, achirale katalytisch aktive Zentren einzusetzen.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit helikal-chiralen asymmetrischen Übergangsmetallkatalysatoren. Dabei soll die bisher literaturunbekannte Kombination der phosphanylierten Poly(phenyl)acetylene zugänglich gemacht werden. Die Eignung der Polyacetylene, auch im Hinblick auf weitere Polymerklassen, wird im folgenden Kapitel diskutiert.

2 Stand der Forschung

2.1 Phosphor als Donoratom

Trivalente Phosphor-Verbindungen, die als Donoratom fungieren können, existieren in verschiedenster Form. In der Reihe der rein C-gebundenen zu den rein O-gebundenen existieren die Phosphane **9**, Phosphinite **10**, Phosphonite **11** sowie Phosphite **12** (Abbildung 2.1).^[37] Von diesen Stoffklassen heben sich die Phosphane **9** allein durch ihren mannigfaltigen Einsatz in der Literatur ab. Phosphane werden zwar erfolgreich in der Organokatalyse^[38-39] eingesetzt, in den folgenden Kapiteln steht jedoch der Einsatz als Ligand in der Übergangsmetallkatalyse im Vordergrund. In der Literatur werden die Phosphane weiterhin aufgrund ihrer Zähnnigkeit unterteilt (Abbildung 2.1).^[40]

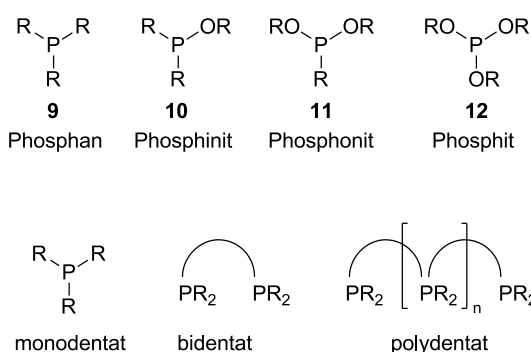


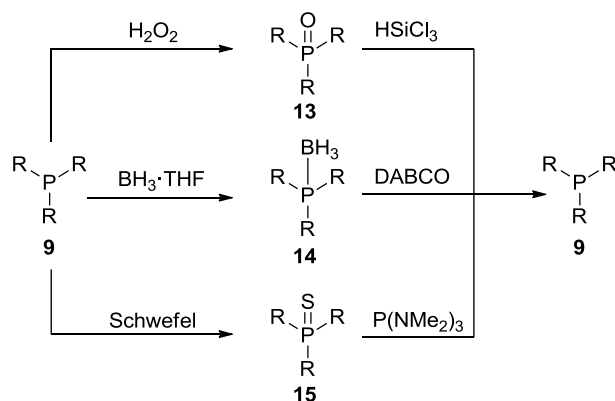
Abbildung 2.1: Auswahl verschiedener Stoffklassen mit Phosphor-Donoratom (oben). Einteilung in Zähnnigkeit der Liganden (unten).^[37, 40]

Die Synthese von Phosphanen ist über metallorganische Verbindungen, Übergangsmetallkatalysierte Kreuzkupplungen oder im Fall von (Mono-)Alkylphosphanen auch nukleophile Substitution möglich.^[41-42] Außerdem ist die Synthese von P-chiralen Phosphanen möglich.^[43] Phosphane können für eine Vielzahl an Metallen als Ligand auftreten, darunter Rhodium, Ruthenium, Iridium, Platin, Titan, Zirkonium und Palladium.^[44]

Bedingt durch die Oxidationsempfindlichkeit und deren gute komplexbildende Eigenschaften ist die Verwendung von Schutzgruppen in Synthese oder Polymerisation von phosphanylierten Monomeren manchmal unabdingbar (siehe folgende Kapitel). Die Umwandlung von freiem Phosphan **9** in Phosphanoxid **13**^[45] oder Phosphansulfid **15**^[46] erfolgt unter milden Reaktionsbedingungen (Schema 2.1). Eine Entschützung dieser Stoffklassen mit hoher Ausbeute und geringem Anteil Koppelprodukte benötigt jedoch meist hohe Temperaturen und harte Reaktionsbedingungen.^[46-47] Dafür sind diese Schutzgruppen stabil gegen eine Vielzahl chemischer Transformationen.

Boran in Form des THF-Addukts ist ein Reduktionsmittel. Deshalb ist es nicht kompatibel mit vielen funktionellen Gruppen und kann manchmal gar nicht bzw. nicht im Überschuss eingesetzt werden, was eine unvollständige Schützung bedingen kann. Die Phosphan-Borane **14**^[48] sind gegenüber metallorganischen Reaktionen^[49] stabil und konnten auch mit Erfolg in Kreuzkupplungen eingesetzt bzw. hergestellt werden.^[50] Die Stabilität der Phosphan-Borane **14** gegenüber Säuren^[51], protischen Lösemitteln wie Alkohole oder Wasser bei höheren Temperaturen,^[52] sowie Aminen^[53] ist jedoch stark eingeschränkt. Das sind auch gleichzeitig die meist verwendeten Entschützungsbedingungen (Schema 2.1).

Die drei hier vorgestellten Schutzgruppen wurden bereits in helikal-chirale Polymere eingebaut und erfolgreich entschützt (die Beispiele folgen ausführlich in den Kapiteln 2.2.1.1, 2.2.1.3 und 2.2.2.1).^[46-47, 54]



Schema 2.1: In der Literatur häufig verwendete Bedingungen für Schützung und anschließende Entschützung der Phosphanfunktion.^[45-48, 53]

2.2 Helikale Polymere

Im folgenden Kapitel soll die Klasse der helikal-chiralen Polymere vorgestellt werden. Dazu werden die Polymere nach deren Einteilung in der Literatur^[55] als statische beziehungsweise dynamische Helices gegliedert. Da bei manchen Polymerklassen die Einteilung je nach Derivatisierung unterschiedlich ausfallen kann, werden diese willkürlich den Dynamischen zugeordnet. Des Weiteren wird auf die Synthese der Monomere bzw. Polymere und die Besonderheiten der jeweiligen Polymerklassen eingegangen, darunter beispielsweise der *sergeant&soldier*-^[56] oder *majority-rules*-Effekt.^[57] Dabei soll der mögliche Einsatz als helikal-chiraler Ligand im Fokus liegen. Sofern literaturbekannt, wird bei der jeweiligen Polymerklasse auch deren Einsatz als asymmetrischer Katalysator aufgeführt. Wobei bevorzugt die phosphanylierten Polymere, die als Ligand für die Übergangsmetallkatalyse dienen, erwähnt werden.

Für weitere Anwendungen der helikalen Polymere wie beispielsweise als Säulenmaterial in der chiralen HPLC^[58-60] oder als Alignmentmedium in der NMR-Spektroskopie^[61-65] und weiteren Beispielen der Anwendung helikaler Polymere in der asymmetrischen Synthese^[66-67] soll die Literatur dienen (allgemeine Übersichtsartikel^[55, 68]).

Zur Darstellung helikal-chiraler Polymere können entweder achirale Monomere unter Zuhilfenahme chiraler Katalysatoren bzw. chiraler Kopfgruppen oder chirale Monomere direkt polymerisiert werden.

2.2.1 Statische Helices

Eine hohe Helixinversionsbarriere, die die Inversion bei Raumtemperatur verhindert, zeichnen statisch helikal-chirale Polymere aus. Der Übergang einer kinetisch bevorzugten in eine thermodynamisch bevorzugte Helixkonformation kann durch *Annealing* (Wärmebehandlung in Substanz oder Lösung) erreicht werden. Die im folgenden vorgestellten Vertreter sind die Polytriarylmethacrylate **poly-16**, Polyisotrile **poly-17** und Polychinoxaline **18** (Abbildung 2.2).

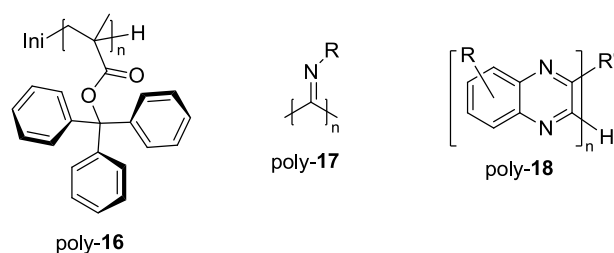
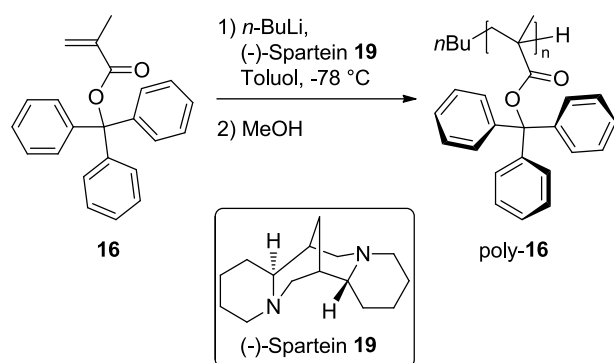


Abbildung 2.2: Vertreter der statischen helikal-chiralen Polymere.

2.2.1.1. Poly(triaryl)methacrylate

Das erste helikal-chirale Polymethacrylat konnte von OKAMOTO durch gangselektive anionische Polymerisation von Triphenylmethylnmethacrylat **16** mit (-)-Sparteïn **19** als chiraalem Ligand erhalten werden (Schema 2.2).^[69]



Schema 2.2: Anionische Polymerisation von Triphenylmethylnmethacrylat **16** zu helikal-chiraalem poly-16.

Helikal-chirale Poly(triaryl)methacrylate können neben der anionischen Polymerisation auch über radikalische Polymerisation synthetisiert werden.^[70] Die Poly(triaryl)methacrylate sind eine interessante Polymerklasse, da sie außer der helikalen Chiralität der Hauptkette keine weitere Chiralitätsquelle besitzen.^[69] Die Helikalität wird durch den chiralen Initiator während der Polymerisation erzeugt und die sterische Repulsion der Triarylgruppen stabilisiert die helikale Konformation.^[71]

Die konstitutionelle Breite der helikal-chiralen Polymethacrylate lässt sich durch die Literatur eingrenzen. OKAMOTO ET AL. haben dazu Monomere mit unterschiedlichem sterischen Anspruch entwickelt und anionisch polymerisiert (Abbildung 2.3). So lässt sich Cyclopropyldiphenylmethacrylat **20** zwar polymerisieren, das erhaltene Polymer weist jedoch keine optische Aktivität auf.^[72] Cyclohexyldiphenylmethacrylat **21** wies nach der Polymerisation einen positiven Drehwert auf, durchfuhr bei 60 °C aber einen Helix-Helix Übergang (*mutarotation*)^[71] und blieb bei einem negativen Drehwert konstant.^[72] Das Cyclohexyl-Derivat **21** dient somit als untere Grenze des sterischen Anspruchs, welche für eine konformationsstabile Helix in Lösung nicht unterschritten werden sollte.

Bei zu großem sterischen Anspruch kann die räumliche Annäherung weiterer Monomereinheiten an eine wachsende Polymerkette verhindert werden, sodass die Polymerisation zum Erliegen kommt. Das *meta*-substituierte Methacrylat **22**^[73] konnte noch erfolgreich polymerisiert werden, das *para*-substituierte Methacrylat **23**^[74] lieferte kein stereoreguläres Polymer mehr bzw. nur kurze Ketten.

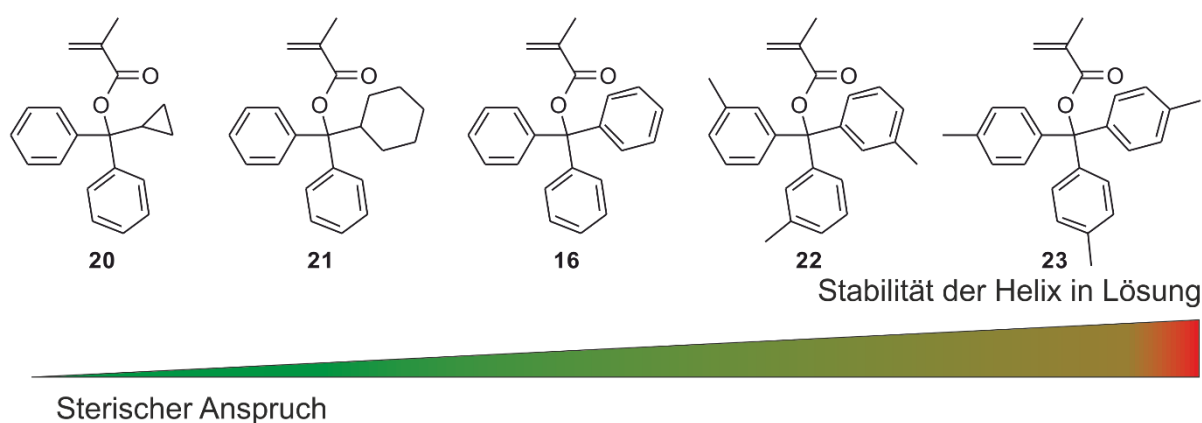


Abbildung 2.3: Konstitutionelle Breite stabiler Polymethacrylat-Helices in Lösung. Das Cyclopropyl-Derivat **20** ist zu klein, um eine stabile Helix auszubilden und das *p*-Tolyl-Derivat **23** ist sterisch zu überfrachtet für eine erfolgreiche Polymerisation.^[72, 74]

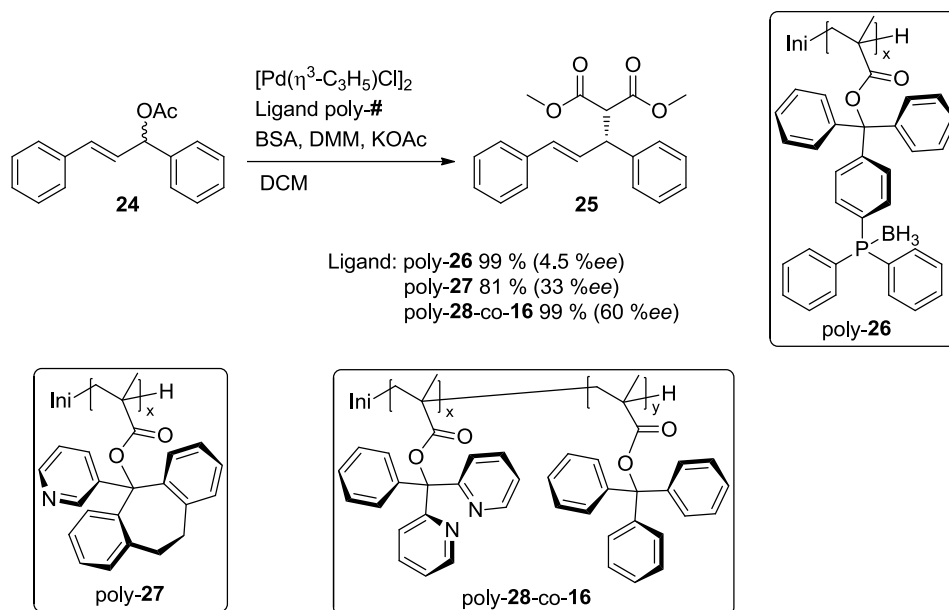
Helikal-chirale Polymethacrylate finden auch in der asymmetrischen Übergangsmetall-katalysierten Synthese Einsatz. So konnte im Arbeitskreis REGGELIN das Boran-geschützte phosphanylierte Methacrylat **26** anionisch polymerisiert und nach polymeranaloger Entschützung mit DABCO an eine Palladium-Quelle komplexiert werden. Die nachfolgende allylische Substitution von Diphenylpropylenacetat **24** lieferte das Produkt in quantitativer Ausbeute, aber lediglich mit 4.5 %ee (Schema 2.3).^[54]

Das Polymer poly-**26** wies einen geringen Drehwert auf, was auf eine nicht einhändige Überstruktur schließen lässt. Dieser Grund beziehungsweise der große Abstand des Phosphor-Donoratoms zur Helix und der damit verbundene mangelhafte Chiralitätstransfer, wurden für die geringen erzielten Enantiomerenüberschüsse verantwortlich gemacht.^[75]

Ebenfalls im Arbeitskreis REGGELIN wurde die Eignung von Pyridin-derivatisierten Polymethacrylaten als mögliche Liganden überprüft. Das von Dibenzosuberone abstammende Polymer poly-**27** zeigte in Monomerstudien die erfolgreiche Komplexbildung der Palladium-Quelle $[Pd(\eta^3-C_3H_5)Cl]_2$ und in der CD-Spektroskopie eindeutig das Vorliegen einer bevorzugten Helixgängigkeit. Durch Initiation mit enantiomeren chiralen Liganden konnten beide Helixgängigkeiten zugänglich gemacht werden. Dementsprechend konnte das Reaktionsprodukt **25** der allylischen Substitution in 33 %ee in (R)- bzw. (S)-Konfiguration je nach eingesetztem Polymer erhalten werden (Schema 2.3).^[76]

Durch das Bestreben das Katalysatorsystem mittels bidentater Komplexbildung zu verbessern, wurde zunächst Polymer poly-**28** hergestellt, welches zwar höhere Reaktivitäten, aber keine konformationsstabile Überstruktur aufwies. Durch Copolymerisation mit Triphenylmethylmethacrylat **16** konnte das von REN ET AL^[77] entwickelte Polymer poly-**28-co-16** erhalten werden, was in Lösung seine Konformation über einen längeren Zeitraum erhält. Dieses Polymer erzielte in der allylischen Substitution einen Enantiomerenüberschuss von 60 % (Schema 2.3).^[54, 78]

Diese Ergebnisse waren die ersten erfolgreich durchgeführten Übergangsmetall-katalysierten asymmetrischen Synthesen mit synthetischen helikal-chiralen Polymeren.



Schema 2.3: Einsatz helikal-chiraler Polymethacrylate in der asymmetrischen Katalyse.^[54]

Die Triarylmethyl-Einheit unterliegt jedoch gewissen konformellen Freiheiten und kann eine Vielzahl von diastereomorphen Konformationen einnehmen. Dies führt zu einer uneinheitlichen Mikroumgebung und kann eine geringere Selektivität der Katalyse verursachen.^[79-80]

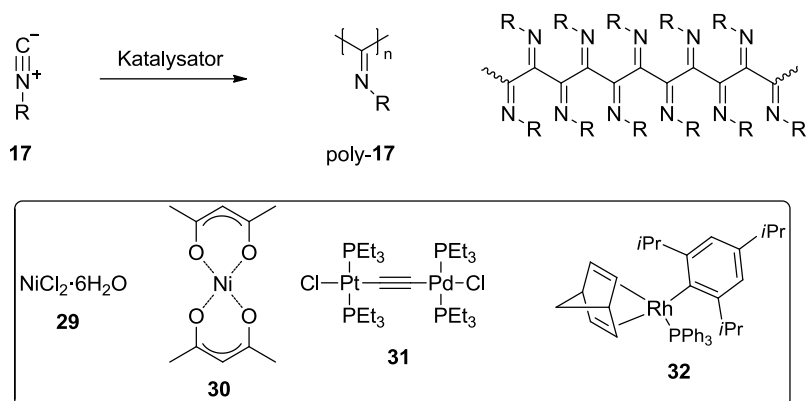
Die anionische Polymerisation verbunden mit der ohnehin schon geringen konstitutionellen Breite, die eine stabile Helix erlaubt, schränkt die Möglichkeiten der Entwicklung neuartiger chiraler Polymethacrylate stark ein.

2.2.1.2. Polyisonitrile

Die erste katalytische Polymerisation von Isonitrilen wurde von MILLICH durchgeführt.^[81] NOLTE und DRENTH gelang es daraufhin Poly(*tert*-butylisonitril) in seine rechts- und linksgängige Helixform, die auch bei erhöhter Temperatur nicht racemisieren, aufzutrennen.^[82]

Die Polyisonitrile tragen an jedem Kohlenstoff-Atom der Hauptkette einen Rest R (Schema 2.4), was eine hohe sterische Hinderung bedingt. Dieses Merkmal führt zu einer eingeschränkten Rotationsfähigkeit um die C-C Einfachbindungen der Hauptkette und letztlich zur Ausbildung einer helikalen Überstruktur.^[83]

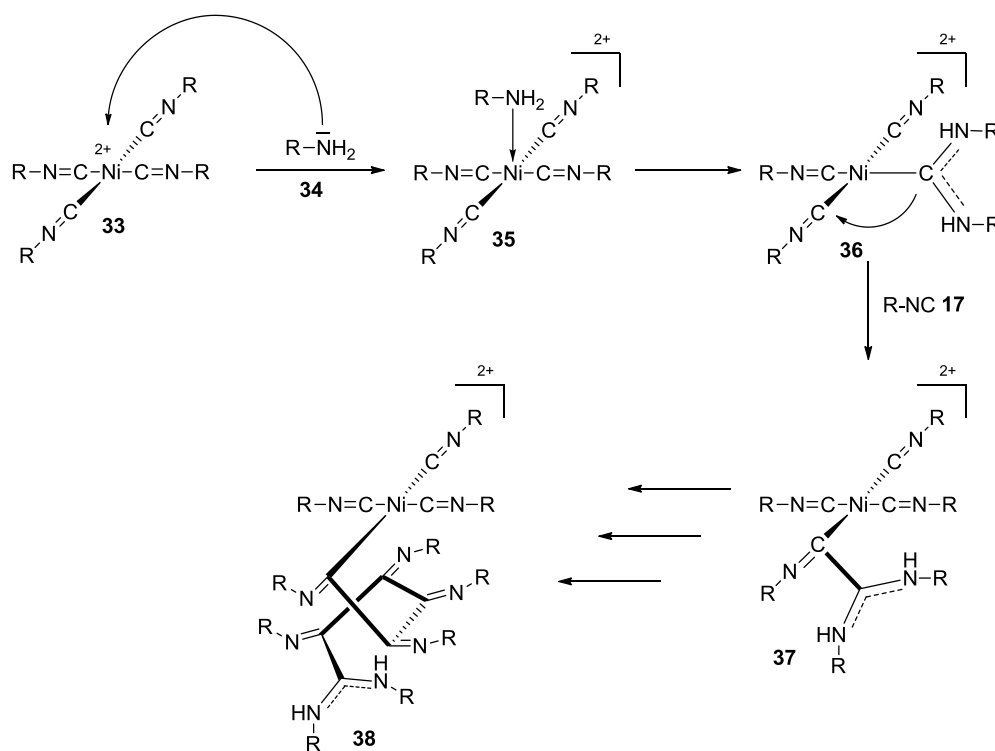
Die Polymerisation von Isonitrilen kann Lewis-Säure-katalysiert stattfinden,^[81, 84] wobei die Verwendung von Übergangsmetallkomplexen die in der Literatur deutlich etabliertere Methode ist (Schema 2.4).^[85]



Schema 2.4: Polymerisation eines Isonitrils **17**, Strukturausschnitt eines Polyisonitrils **17** und häufig verwendete Katalysatoren für die Polymerisation.^[85]

Der gemischte Pd(II)-Pt(II)-Komplex **31** wird hauptsächlich zur Polymerisation von Arylisonitrilen genutzt.^[85] Sofern das Arylisonitril sterisch anspruchsvolle Gruppen in *ortho*-Position besitzt, konnte der Rhodium-Katalysator **32** die besten Ergebnisse erzielen.^[86-87] Die beiden genannten Komplexe induzieren eine lebende Polymerisation und können daher auch zur Synthese von Blockcopolymeren eingesetzt werden.^[85]

Die breiteste Anwendung finden die Katalysatoren basierend auf Nickel(II)-Verbindungen wie **29** und **30** (Schema 2.4). Der postulierte Mechanismus (*merry-go-round*) geht von einem durch Isonitril-Monomere quadratisch-planar koordiniertem Nickelzentrum **33** aus, welches durch ein Nukleophil (hier Amin **34**) angegriffen wird. Die Carben-artige Zwischenstufe **36** entsteht. Die durch Bindungsbildung mit dem benachbarten Isonitrilligand freiwerdende Koordinationsstelle wird durch weiteres Isonitril besetzt und die Polymerisation setzt sich schraubenförmig durch Insertion weiterer Isonitrileinheiten fort (Schema 2.5).^[68] Bei der Verwendung chiraler Monomere oder eines chiralen Nukleophils wird im Komplex **36** zwischen den beiden benachbarten Isonitrilgruppen unterschieden und so die Gangrichtung der Helix festgelegt. Ohne Chiralitätsquelle wird das Polymer als racemische Mischung beider Helixgängigkeiten gebildet, da beide Angriffe gleich wahrscheinlich sind.

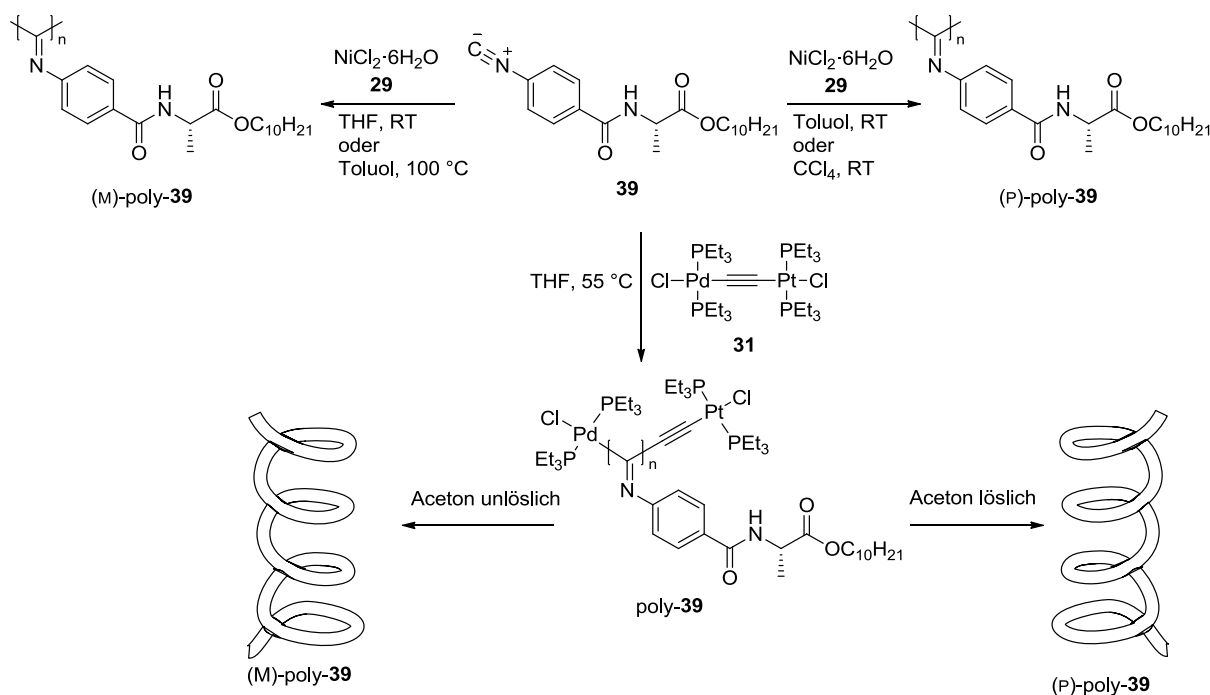


Schema 2.5: *Merry-go-round* Mechanismus.^[68]

Durch Verwendung unterschiedlicher Lösemittel bei der Polymerisation von chiralem Isonitril **39** können selektiv die diastereomeren Formen des links- bzw. rechts-gängigen Polyisonitrils poly-**39** erhalten werden (Schema 2.6).^[88-89]

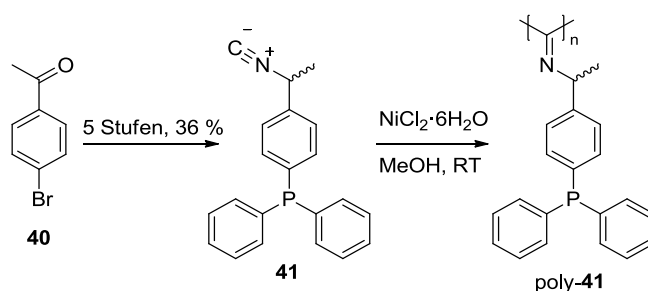
Erklärt werden kann dieser Sachverhalt, da in apolaren Lösemitteln oder bei niedriger Temperatur die Polymerisation unter kinetischer Kontrolle durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Monomereinheiten verläuft. In polaren Lösemitteln und bei hohen Temperaturen werden die Wasserstoffbrückenbindungen gestört und somit das thermodynamische Produkt erhalten. Die thermodynamisch- und kinetisch-bevorzugten Polymere konnten nachträglich durch *Annealing* nicht ineinander umgewandelt werden.^[88-89]

Die lebende Polymerisation von Isonitril **39**, initiiert durch den achiralen Pt-Pd-Katalysator **31**, liefert ein Gemisch aus (M)-poly-**39** und (P)-poly-**39** mit verschiedenen mittleren Molekularmassen. Dieses Gemisch kann aufgrund der unterschiedlichen Löslichkeit aufgetrennt werden (Schema 2.6).^[90]



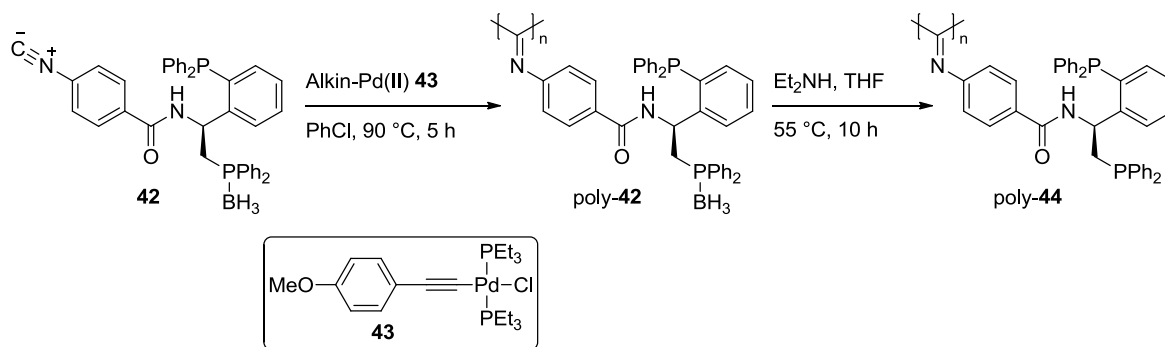
Schema 2.6: Polymerisation des chiralen Isonitrils **39** unter verschiedenen Bedingungen^[89-90] (abgewandelt von Literatur^[85]).

Die Realisierung des ersten phosphanylierten Polyisonitrils gelang DRENTH ET AL. Ausgehend von 4-Bromacetophenon **40** wurde das racemische Isonitril **41** über eine Synthesesequenz von 5 Stufen mit 36 % Ausbeute synthetisiert (Schema 2.7).^[91] Nach Nickel(II)-katalysierter Polymerisation wurde das phosphanylierte Polyisonitril poly-**41** erhalten, welches erfolgreich an eine Rhodium-Quelle komplexiert werden konnte.^[92] Das Polymer poly-**41** wurde jedoch nicht in einer Übergangsmetallkatalyse eingesetzt. Ein Grund dafür könnte sein, dass aus dem racemischen Isonitril **41** kein optisch aktives Polymer erhalten werden konnte und somit keine asymmetrische Synthese möglich war.



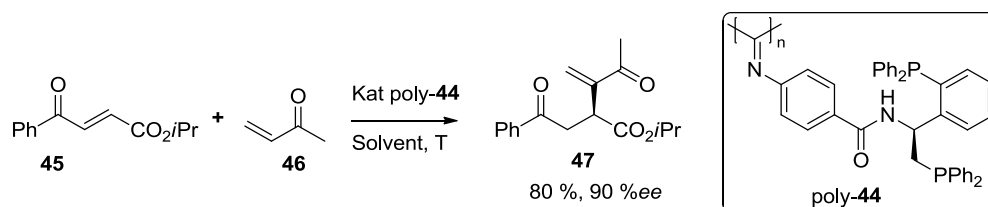
Schema 2.7: Erstes phosphanyliertes Polyisonitril, realisiert aus dem racemischen Monomer **41**.^[91]

WU ET AL. publizierten vor Kurzem die Synthese eines helikal-chiralen phosphanylierten Polyisonitrils. Ausgehend von einem chiralen Sulfinamid^[93] konnte das chirale phosphanylierte Isonitril **42** erhalten und mittels Alkin-Pd-Komplex **43** polymerisiert werden (Schema 2.8). Die erhaltenen CD-Spektren und Drehwerte von poly-**42** bestätigen die Ausbildung einer helikalen Struktur.^[94]



Schema 2.8: Polymerisation zu helikal-chiralem Polyisonitril **42** und dessen Entschützung für nachfolgende Katalyseexperimente.^[94]

Das Boran-geschützte Phosphan in poly-**42** wurde mittels Diethylamin entschützt (Schema 2.8) und das erhaltene poly-**44** als Organokatalysator in einer RAUHUT-CURRIER Reaktion eingesetzt. Mit diesem Katalysatorsystem konnte das Produkt **47** mit 90 %*ee* bei einer Ausbeute von 80 % erhalten werden (Schema 2.9).^[94]



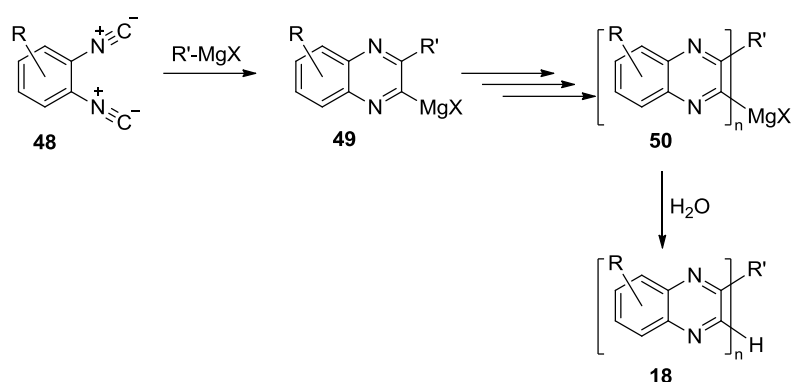
Schema 2.9: RAUHUT-CURRIER Reaktion mit helikal-chiralem poly-**44** als Organokatalysator.^[94]

Da die Autoren keine Angaben über die Selektivität des Monomers **42** bzw. **44** in der hier gezeigten RAUHUT-CURRIER Reaktion machen, kann keine Aussage über einen etwaigen positiven oder negativen Einfluss der Helix als Chiralitätsquelle getroffen werden.

Derzeit existieren immer noch keine asymmetrischen Übergangsmetall-katalysierten Synthesen mit phosphanylierten helikal-chiralen Polyisocyaniden als Liganden. Deshalb bleiben die Polyisocyanide eine interessante Polymerklasse und werden derzeit auch im Arbeitskreis REGGELIN als chirale Katalysatoren und *Alignment*-Medien erforscht.

2.2.1.3. Polychinoxaline

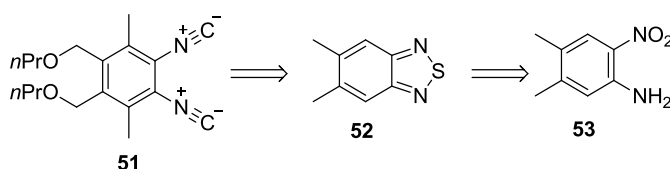
Die Gruppe um ITO entwickelte das Konzept die bereits literaturbekannten Polymerisationsbedingungen von Polyisonitrilen (siehe 2.2.1.2) auf 1,2-Diisonitrilbenzole auszuweiten. Dabei sollte ein Polymerrückgrat aus Chinoxalin-Einheiten entstehen. Die erste erfolgreiche Oligomerisierung von 1,2-Diisonitrilbenzolen erfolgte unter Aktivierung mit einem GRIGNARD-Reagenz. Durch sukzessive Insertion zweier Isonitrilgruppen eines aromatischen vicinalen Diisonitrils **48** in die Kohlenstoff-Magnesium Bindung wird das Chinoxalin-Oligomer **50** bzw. nach Aufarbeitung das Oligomer **18** gebildet. Die Ausbeute ist dabei mit 25-34 % (Gesamtheit von monomerem bis hexamerem **18**) moderat gewesen (Schema 2.10).^[95]



Schema 2.10: Oligomerisierung von 1,2-Diisonitril **48** mittels GRIGNARD-Reagenz zu Chinoxalinoligomeren.^[95]

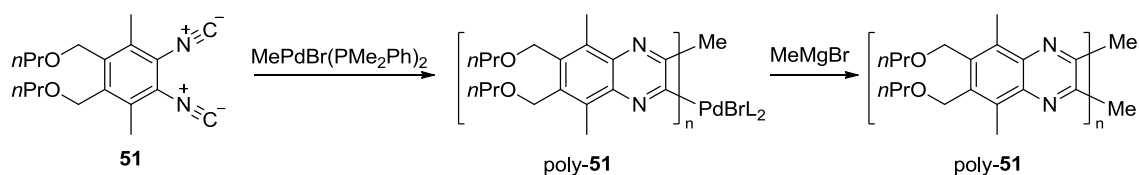
Parallel dazu wurde analog zu der Polymerisation von Isonitrilen auch die Verwendung von Nickel(II)-Verbindungen für die Polymerisation zu Polychinoxalinen untersucht. Das erhaltene Produkt war unlöslich und konnte deshalb nicht genau charakterisiert werden. Die IR-Spektren wurden als sehr ähnlich zu den Oligomeren der GRIGNARD-initiierten Oligomerisierung (Schema 2.10) beschrieben. Daher wurde vermutet, dass das gebildete Polymer hauptsächlich aus Chinoxalin-Einheiten besteht.^[95] Diese Vermutung und die Eignung von Nickel(II)-Verbindungen für die Synthese von Polychinoxalinen wurde in späteren Untersuchungen bestätigt.^[96-97]

Die Entwicklung neuartiger 1,2-Diisocyanidbenzole mit Alkoxyseitenketten bereicherte die Erforschung der Polychinoxaline enorm. Diese von ITO entwickelte Grundstruktur^[98] findet bis heute Verwendung in den Publikationen von SUGINOME.^[99] Die beispielhafte Retrosynthese des *n*-Propyl-Monomers **51** über das Thiadiazol **52** ist in Schema 2.11 dargestellt. Die Syntheseroute ausgehend vom Anilin **53** zu Diisocyanid **51** verläuft über neun Reaktionen. Dies soll den langen synthetischen Zugangsweg der Polychinoxaline verdeutlichen



Schema 2.11: Retrosynthese des 1,2-Diisocyanids **51** unter Verwendung einer Thiadiazol-Schutzgruppe.^[100]

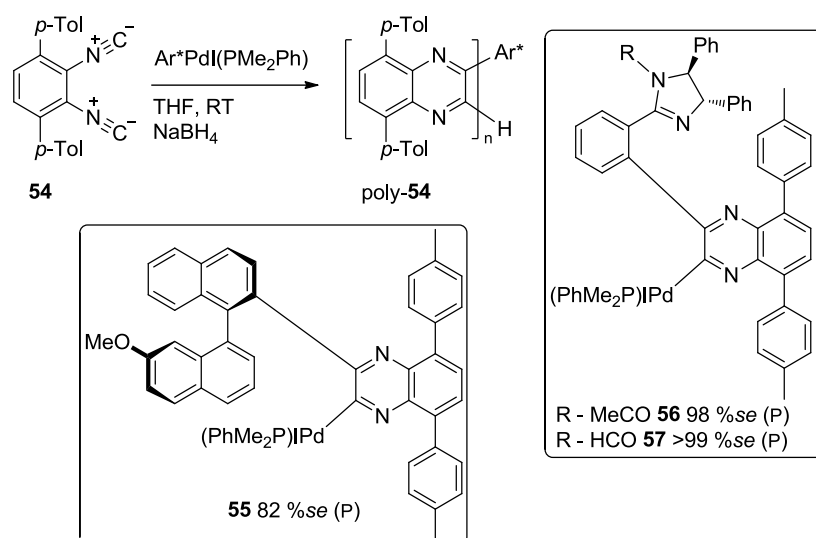
Die Polymerisation des Monomers **51** erfolgte über eine Organopalladium-Spezies (Schema 2.12). Diese Art der Polymerisation ist eine lebende Polymerisation und erzeugt Polychinoxaline mit einer aktiven Palladium-Endgruppe.^[101]



Schema 2.12: Polymerisation von Monomer **51** mit Alkoxyseitenketten und anschließender Kettenabbruch mit MeMgBr . Das Polymer poly-**51** (rechts) weist flüssigkristallines Verhalten auf.^[98]

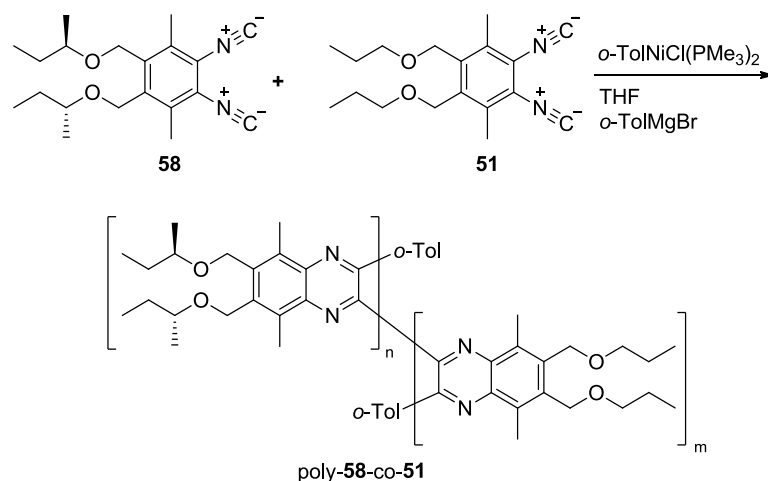
Die ersten Versuche einer gangselektiven Polymerisation zu Polychinoxalinen wurden mit chiralen Phosphanliganden versucht. Dabei konnten nur racemische Oligochinoxaline erhalten werden. Diese Oligochinoxaline (Penta- oder Hexamere) mit aktiven Palladium-Endgruppen wurden in ihre Diastereomere aufgetrennt und konnten als optisch aktive Initiatoren in der Polymerisation weiterer Diisocyanid-Einheiten verwendet werden. Damit konnte die erste gangselektive Polymerisation durchgeführt werden.^[102-103]

Da die Synthese von Oligochinoxalinen und deren Trennung in die Diastereomere aufwendig ist, wurde intensiv nach weiteren gangselektiven Initiatoren geforscht. Der Vermutung folgend, dass die starre helikale Struktur von Polychinoxalinen zu Beginn der Polymerisation festgelegt wird, wurden neue Initiatoren entwickelt, die die chirale Information an der später nicht-wandernden Kopfgruppe (Ar^*) der wachsenden Polymerkette tragen. Die erfolgreichsten Vertreter mit Binaphthyl- (**55**)^[104-105] oder Imidazolinyll-Gruppen (**56** und **57**)^[106] sind in Schema 2.13 abgebildet. Die Methode der chiralen Kopfgruppe konnte erfolgreich für Polymerisationsgrade bis 100 eingesetzt werden. Größere Polymere wiesen geringere Überschüsse einer Gangrichtung (*screw-sense excesses* [*se*]) auf.^[107]



Schema 2.13: Gangselektive Polymerisation durch Übertrag einer chiralen Kopfgruppe Ar^* und deren erzeugter Überschuss einer Gangrichtung (*screw-sense excesses* [*se*] – Überschuss einer Gangrichtung).^[104-106]

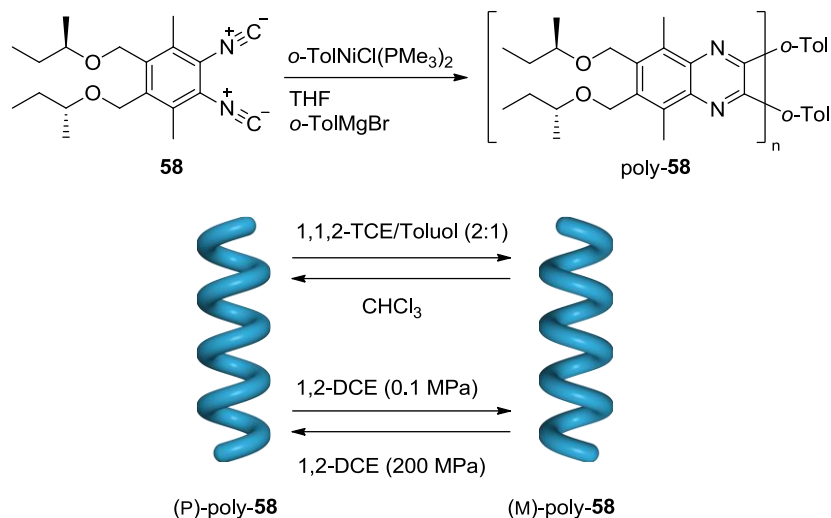
Die Weiterentwicklung der Polychinoxaline führte zur Verwendung chiraler Monomere für den Erhalt helikal-chiraler Polymere. Es folgte die Synthese des Copolymers poly-**58**-co-**51** bestehend aus chiralem Monomer **58** und achiralem Monomer **51** (Schema 2.14). Durch Variation des Verhältnisses chirales/achirales Monomer konnte eine nicht lineare Beziehung zwischen Anteil an chiralem Monomer im Copolymer und dem *screw-sense excess* gefunden werden.^[108] Diese positive, nicht lineare Beziehung wird als *sergeant&soldier*-Effekt^[56] bezeichnet. Wenn poly-**58**-co-**51** zur Hälfte aus chiralem Monomer **58** besteht, wurde das Vorhandensein einer einhändigen Helix wie bei Homopolymer poly-**58** bestätigt.^[108]



Schema 2.14: Synthese eines helikal-chiralen Polychinoxalins aus chiralen **58** und achiralen **51** Monomerbausteinen.^[108]

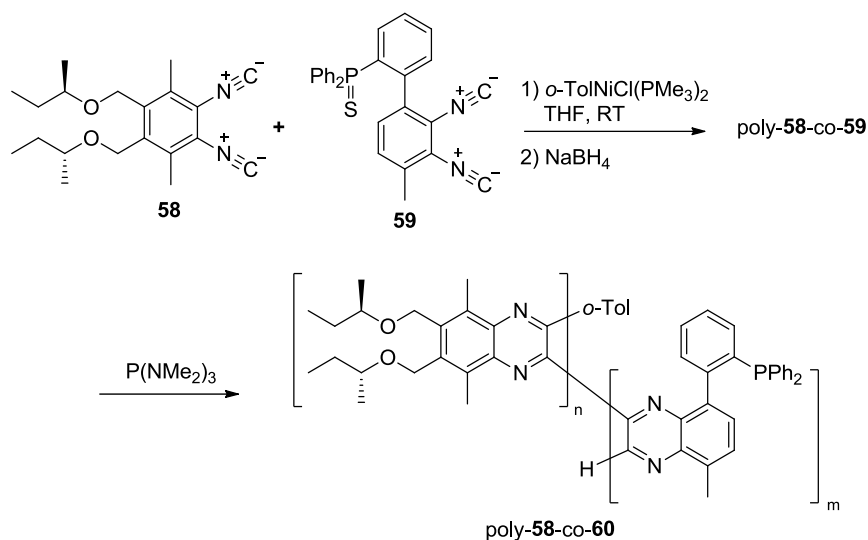
Durch Wechsel des Lösemittels von Chloroform zu einem 1,1,2-Trichlorethan (1,1,2-TCE)-Toluol-Gemisch konnte bei Homopolymer poly-**58** der Übergang von einer rechts- zu einer linksgängigen Helix beobachtet werden (Schema 2.15). Diese Helixinversion konnte ebenso für das Copolymer poly-**58**-co-**51** (Schema 2.14) gezeigt werden.^[109]

In 1,2-Dichlorethan (1,2-DCE) kann poly-**58** eine Druck-induzierte Helixinversion eingehen (Schema 2.15). Dies ist das erste Beispiel einer Druck-abhängigen Helixinversion bei synthetischen helikal-chiralen Polymeren in organischen Lösemitteln.^[110]



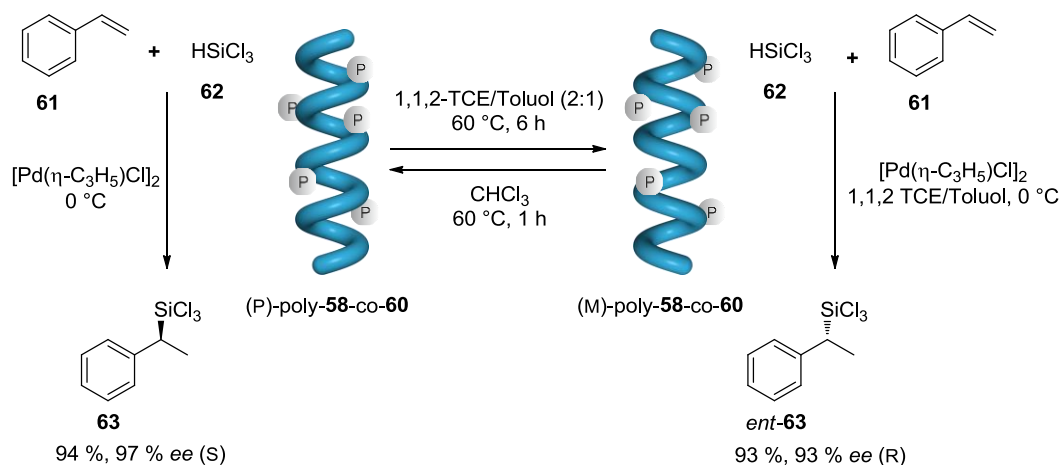
Schema 2.15: Polymerisation des chiralen Monomers **58** und Lösemittel bzw. Druck gesteuerte Helixinversion von poly-**58**.^[109-110]

Diese Ergebnisse sind die Basis für die Entwicklung phosphanylierter helikal-chiraler Polychinoxaline. SUGINOME ET AL. zeigten, dass ihr 20mer PQXPhos (**P**oly**q**uinoxaline-2,3-diyl-**p**hosphine) gute Enantioselektivitäten in der Hydrosilylierung von Styrol erzielte. Das erste PQXPhos bestand aus einer mittig in der Polymerkette befindlichen phosphanylierten Monomereinheit, umgeben von achiralen Monomereinheiten und einer chiralen Kopfgruppe.^[111] Die Weiterentwicklungen dieses Systems führten zu unterschiedlichen Kombinationen von chiralen und achiralen Blöcken, die ein einziges phosphanyliertes Zentrum umgeben bis hin zu hochmolekularen statistischen Copolymeren.^[112] Dazu wurde das chirale Monomer **58** und das Schwefel-geschützte phosphanylierte Monomer **59** durch einen Organonickel-Initiator polymerisiert. Nach Abbruch der lebenden Polymerisation und Desulfurierung konnte das 1000mer PQXPhos poly-**58**-co-**60** erhalten werden (Schema 2.16).^[112]



Schema 2.16: Synthese des hochmolekularen phosphanylierten Polychinoxalins und dessen Desulfurierung zu poly-58-co-60.^[112]

PQXPhos poly-58-co-60 zeigte interessanterweise dieselbe Lösemittel-abhängige Helixinversion wie das vorgestellte Homopolymer poly-58 bzw. das Copolymer poly-58-co-51 (Schema 2.14).^[112] Die mit PQXPhos poly-58-co-60 durchgeführte Hydrosilylierung lieferte das Katalyseprodukt (s)-63 nahezu enantiomerenrein bei Durchführung in Styrol als Lösemittel sowie Reaktand. Bei Verwendung von einem Gemisch aus 1,1,2-TCE und Toluol als Lösemittel und der damit verbundenen Helixinversion wurde *ent*-63 in immer noch sehr guter Selektivität gebildet (Schema 2.17).



Schema 2.17: Asymmetrische Katalyse mit PQXPhos samt Verwendung der Lösemittel-bedingten Helixinversion.^[112]

Die Ergebnisse sind erstaunlich, denn durch die gezeigte Helixinversion muss nicht zwingend das Enantiomer in der asymmetrischen Katalyse gebildet werden. (P)- und (M)-poly-**58-co-51** sind durch die Inkorporation chiraler Monomereinheiten zueinander nicht enantiomer, sondern diastereomer. Zudem konnte der Palladium-Polymer-Komplex aus dem Reaktionsgemisch zurückgewonnen und ohne Einbuße der Enantioselektivität mehrere Male wiederbenutzt werden.^[112]

Das PQXPhos poly-**58-co-51** konnte in weiteren asymmetrischen Katalysen erfolgreich eingesetzt werden, darunter in der SUZUKI-MIYaura Kreuzkupplung zu chiralen Biarylen.^[113]

Des Weiteren wurde der *majority-rule*-Effekt erfolgreich auf dieses System angewandt. Dazu wurden Monomere **58** synthetisiert, deren Alkoxy-Seitenketten nur einen Enantiomerenüberschuss von 30 %*ee* aufwiesen. Das daraus erhaltene PQXPhos wies eine Helixgängigkeit von 97 %*se* gegenüber der homochiralen Variante auf. Die damit durchgeführte asymmetrische Hydrosilylierung lieferte ähnlich gute Enantioselektivitäten wie das PQXPhos aus homochiralem Monomer.^[114] Damit konnte auch gezeigt werden, dass die chiralen Seitenketten wenig Einfluss auf die asymmetrische Katalyse haben und die chirale Information hauptsächlich durch die Helix induziert wird.

Die Polychinoxaline sind eine insbesondere von ITO und SUGINOME sehr gut untersuchte Polymerklasse. Trotz der aufwändigen Monomersynthese konnten eine Vielzahl verschiedener Monomere auf unterschiedliche Weise zur Polymerisation gebracht werden und das bisher beste Ergebnis einer asymmetrischen Katalyse durch phosphanylierte helikal-chirale Polymere erzeugt werden.

Die im Arbeitskreis REGGELIN bearbeiteten Polychinoxaline wurden als Organokatalysatoren gestaltet. Deren erzielte Enantioselektivitäten waren jedoch gering (< 10 %*ee*).^[115-118]

2.2.2 Dynamische Helices

Die dynamischen helikal-chiralen Polymere weisen rechts- und linksgängige Helixabschnitte auf, die durch Helixumkehrpunkte getrennt werden. Durch deren niedrige Helixinversionsbarriere können diese Polymere ihre bevorzugte Gangrichtung an externe und interne Stimuli anpassen. Die hier vorgestellten Vertreter sind die Polyisocyanate poly-**64**, Polycarbodiimide poly-**65** sowie die Polyacetylene poly-**66** (Abbildung 2.4).

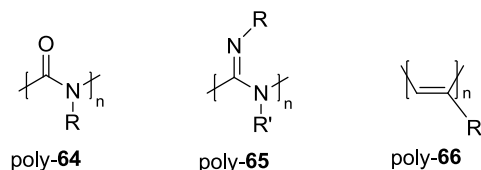
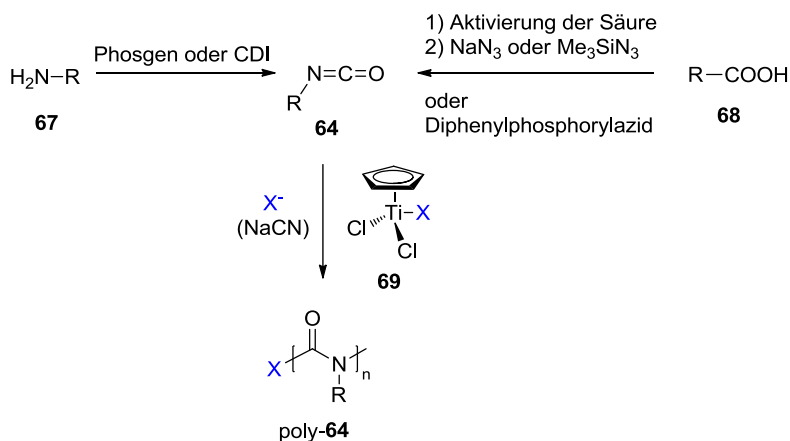


Abbildung 2.4: Vertreter der dynamisch helikal-chiralen Polymere.

2.2.2.1. Polyisocyanate

Die Polymerisation zu Polyisocyanaten wurde erstmals von SHASHOUA 1959 erwähnt. Die Initiierung der Polymerisation erfolgte anionisch.^[119-120] Die anionische Polymerisation von Isocyanaten blieb bis heute die favorisierte Methode, besonders unter Verwendung von Natriumcyanid in DMF.^[121] Eine weitere Methode ist die Verwendung von Organotitan(IV)-Verbindungen in einer lebenden Polymerisation.^[122-123] Die konstitutionelle Breite der polymerisierbaren Isocyanate ist durch deren sterischen Anspruch eingeschränkt. Daher können meist nur primäre aliphatische bzw. *meta*- oder *para*-substituierte Arylisocyanate homopolymerisiert werden.^[121] Die Synthese der Isocyanat-Monomere geht meistens von Aminen oder Carbonsäuren aus (Schema 2.18).^[124]

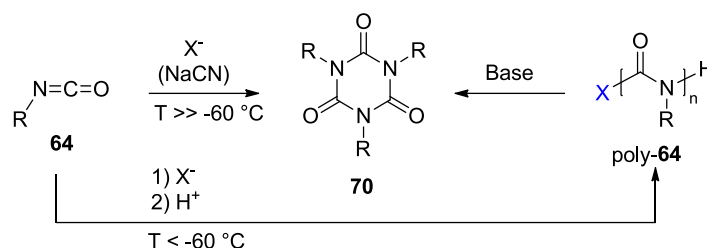


Schema 2.18: Synthese und Polymerisation eines Isocyanats **64**.

Bei der Polymerisation von Isocyanaten mit Natriumcyanid in DMF bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird von einem sehr schnellen Kettenwachstum berichtet. Außerdem fällt im Laufe der Polymerisation das gebildete Polymer aus, was zu einer breiten Molekulargewichtsverteilung führt.^[125] Weiterentwicklungen dieser Polymerisationsmethode nutzen Toluol oder THF als (Co)-Solvens. Dadurch wird eine bessere Löslichkeit des Polymers erreicht und die Durchführung bei $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ erlaubt eine bessere Reaktionskontrolle.^[125-126]

Die Konkurrenzreaktion bei der anionischen Polymerisation ist der Abbau zu Trimeren. Diese Konkurrenzreaktion wird bei tiefen Temperaturen unterdrückt. Auch die Polymere sind gegenüber basischem Abbau zu Trimeren (*back-biting*) anfällig (Schema 2.19).^[120] Zur Stabilisierung der Polymere gegenüber basischem Abbau können die anionischen Kettenenden durch Elektrophile wie eine Acetat-Gruppe aus Acetanhydrid abgefangen werden.^[127]

Der Abbau zu Trimeren kann aber auch genutzt werden, um bei Copolymeren das Verhältnis der eingebauten Monomere zu bestimmen und zu überprüfen, ob ein statistisches Polymer oder ein Blockcopolymer vorliegt.



Schema 2.19: Basischer Abbau von Polyisocyanaten poly-64 zu Trimeren 70.

Das erste optisch aktive Polyisocyanat wurde von GOODMAN aus chiralen Monomeren erhalten.^[128] Anders als bei den statischen Helices (siehe Kapitel 2.2.1) ist bei dynamischen Helices die Trennung eines racemischen Gemischs nicht möglich. Optisch inaktive dynamisch-helikale Polymere ohne chirale Monomereinheiten weisen gleiche Teile rechts- und linksgängige Helixabschnitte, die durch Helixumkehrpunkte getrennt sind, auf (Abbildung 2.5). Diese Helixabschnitte können sich bei Raumtemperatur ineinander umwandeln.

Die Helikalität der Polyisocyanate wird durch die sterische Repulsion der organischen Reste am Amid-Stickstoff bedingt. Daher kann das Rückgrat keine planare Konformation einnehmen.^[121]

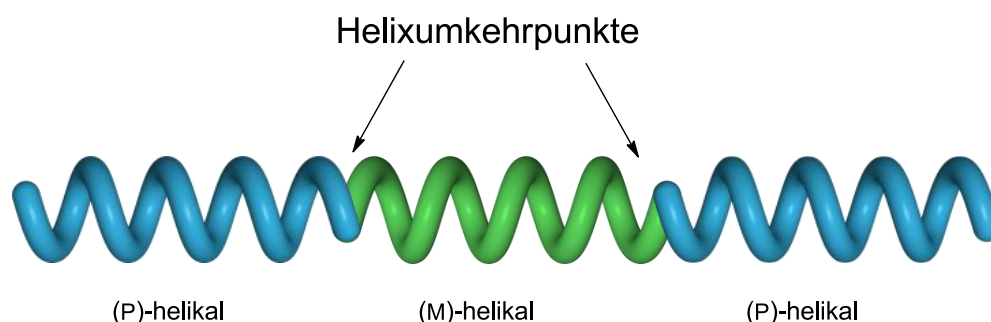
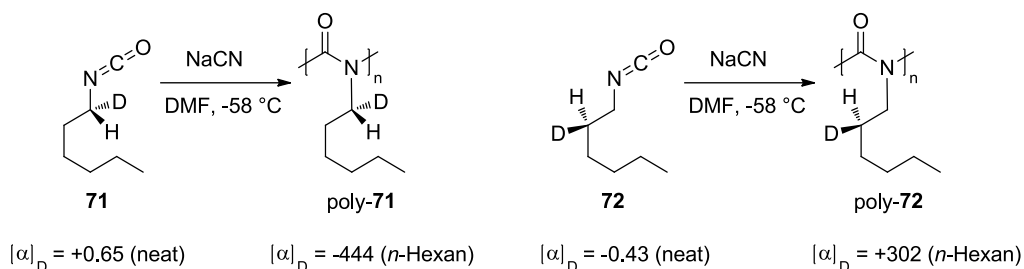


Abbildung 2.5: Schematisch dargestellte dynamische Helix mit Helixumkehrpunkten.

Eine eindrucksvolle Verstärkung der chiroptischen Eigenschaften durch kooperative Effekte konnte GREEN bei den α - bzw. β -deuterierten Isocyanaten **71** und **72** feststellen (Schema 2.20). Die CD-Spektroskopie konnte die helikale Konformation durch einen starken COTTON-Effekt der Amid-Chromophore bestätigen.^[129-130]



Schema 2.20: Deuterierte Isocyanate und deren kooperativer Effekt.^[129-130]

GREEN ET AL. konnten bei dem statistischen Copolymer poly-**73**-co-**74** zeigen, dass ein nicht-linearer positiver Zusammenhang zwischen Drehwert und Anteil des chiralen Monomers im Polymer besteht. Ein Anteil von 15 % an chiralem Monomer **73** im Copolymer ergibt nahezu dieselbe optische Aktivität wie bei Homopolymer poly-**73**. Dieser Effekt wurde *sergeant&soldier*-Effekt genannt. Dabei sind die chiralen Monomereinheiten die *sergeants*, die den helikalen Drehsinn vorgeben.^[56]

Beide Enantiomere von 2,6-Dimethylheptylisocyanat **73** wurden in verschiedenen Verhältnisse zueinander polymerisiert. Auch hier wurde ein nicht linearer Trend für die optische Aktivität gegenüber der Überschuskomponente gefunden. Bei nur 12 %ee eines der beiden Enantiomere erreichte poly-**73**-co-*ent*-**73** denselben Drehwert wie Homopolymer poly-**73**. Dieser Effekt wurde *majority-rule* getauft, wobei die Überschuskomponente den helikalen Drehsinn vorgibt (Abbildung 2.6).^[57]

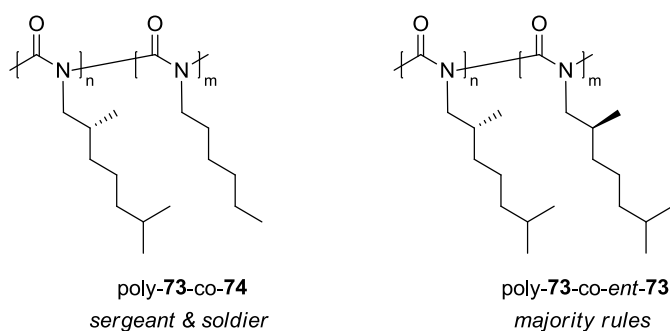
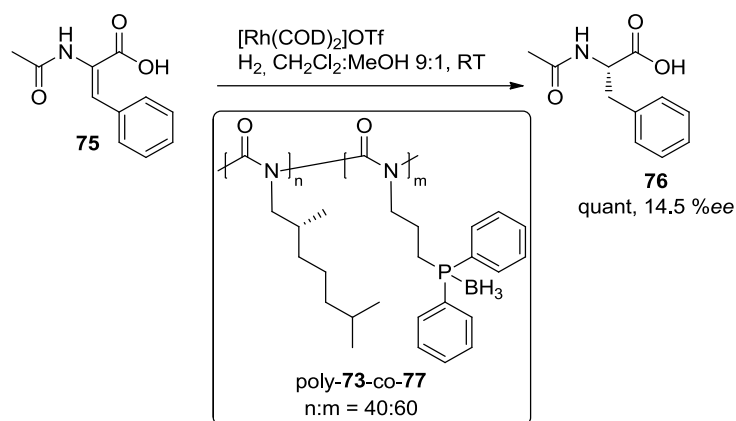


Abbildung 2.6: Die Polymere, bei denen die Effekte *sergeant&soldier* und *majority-rule* zuerst beobachtet wurden.^[56-57]

Die Licht-schaltbare Helixinversion für Polyisocyanate basierend auf chiralen Azo-derivatisierten Monomeren^[131] und achiralen Monomeren mit chiraler photoschaltbarer Kopfgruppe^[132] sowie eine Helixinversion durch Temperatureinflüsse^[133] sind publiziert.

Die einzige bekannte Anwendung eines helikal-chiralen Polyisocyanats als Übergangsmetall-basierter asymmetrischer Katalysator stammt aus dem Arbeitskreis REGGELIN. Hier wurde Copolymer poly-**73**-co-**77** in der asymmetrischen Hydrierung eingesetzt, wobei das Produkt **76** lediglich in 14.5 %ee erhalten werden konnte (Schema 2.21). Der geringe Enantiomerenüberschuss der Katalyse wurde auf die – trotz 40 %igem Anteil chiraalem Monomer **73** - nicht einhändig vorliegende Helix zurückgeführt sowie auf die hohe konformelle Flexibilität der Phosphan-tragenden Alkylkette.^[54, 134]



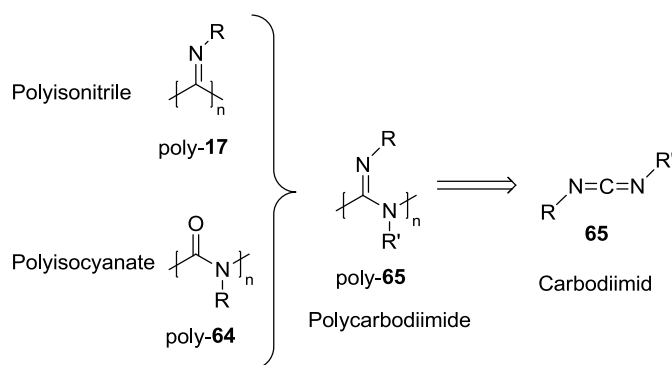
Schema 2.21: Asymmetrische Katalyse basierend auf dem helikal-chiralen Polyisocyanat poly-**73**-co-**77**.^[54]

Die Polyisocyanate sind eine sehr intensiv erforschte Polymerklasse. Dennoch gibt es wenig Literaturpräzedenz für Anwendungen in der asymmetrischen Katalyse basierend auf Polyisocyanaten. Ein möglicher Grund dafür ist der basische Abbau zu Trimeren. Damit ist nicht jedes Donoratom bzw. organokatalytisch aktive Gruppe und auch manche Katalysen nicht mit den Polyisocyanaten kompatibel.

2.2.2.2. Polycarbodiimide

Polycarbodiimide (manchmal auch Polyguanidine in der Literatur genannt) können als Hybrid der beiden Polymerklassen Polyisocyanate und Polyisocyanate angesehen werden und stammen von den Carbodiimiden ab (Schema 2.22).^[135] Die Guanidin-Wiederholungseinheit verhindert durch die sterische Abstoßung der Imin- und Aminstickstoffseitenkette die planare Anordnung des Rückgrats, was die Helikalität verursacht.

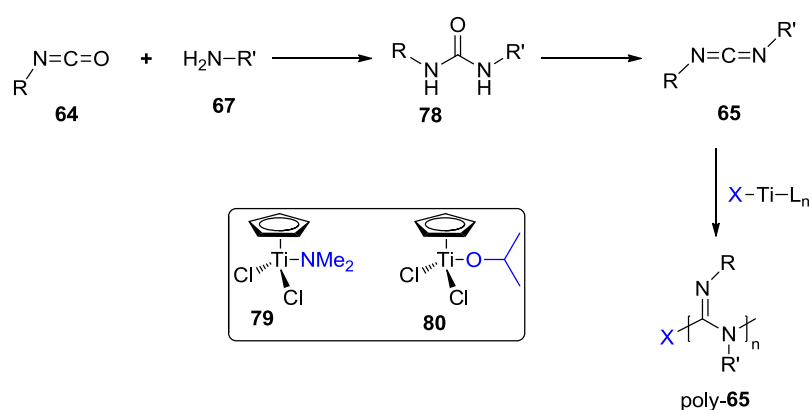
Carbodiimide weisen analog zu den Allenen axiale Chiralität auf. Bisher konnten nur wenige Carbodiimide in ihre Enantiomere aufgetrennt werden.^[136] Grund dafür ist deren niedrige Racemisierungsenergie.^[137] Deshalb wird in der Literatur nur von chiralen Carbodiimiden gesprochen, sofern diese eine chirale Seitengruppe tragen.^[138]



Schema 2.22: Die Polycarbodiimide können als Hybrid aus Polyisocyanid und Polyisocyanat angesehen werden.^[135]

Die Polycarbodiimide haben gegenüber allen anderen in diesem Kapitel vorgestellten Polymerklassen den Vorteil, dass pro Wiederholungseinheit zwei Seitengruppen vorhanden sind.^[138] Diese Seitengruppen können unterschiedlich gewählt werden. Somit können unterschiedliche Funktionalitäten wie ein Donor-Atom zur Komplexbildung, ein chirales Zentrum oder eine Gruppe zur Verbesserung der Löslichkeit unabhängig voneinander in das Monomer eingeführt und variiert werden. Das ist insbesondere für katalytisch aktive Zentren, die nahe dem helikalen Rückgrat angebracht werden sollen, von großem Interesse.

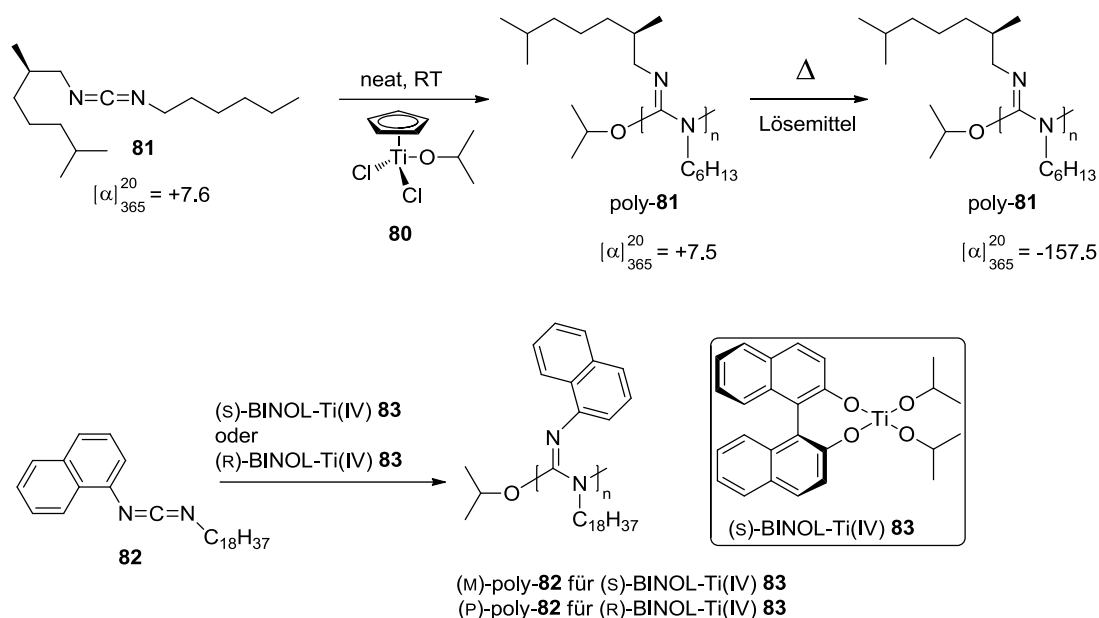
Die etablierteste Syntheseroute zu einem unsymmetrisch substituierten Carbodiimid **65** beginnt mit der Bildung eines Harnstoffs **78** aus einem Isocyanat **64** und eines Amins **67**. Der erhaltene Harnstoff **78** wird anschließend zum Carbodiimid **65** dehydratisiert. Die ersten lebenden Polymerisationen zu Polycarbodiimiden wurden mit Titan(IV)-Spezies wie **79** und **80** durchgeführt. Ein Ligand dieser Titan(IV)-Spezies (meist -OR/-NR₂) wird zu Beginn der Polymerisation zur Kopfgruppe der wachsenden Polymerkette und verbleibt im Polymer (Schema 2.23).^[139] Die Verwendung von Kupfer-Katalysatoren ist ebenfalls in der Literatur beschrieben.^[140]



Schema 2.23: Synthese und Polymerisation eines unsymmetrisch substituierten Carbodiimids **65**.^[139]

Die Polymerisation von Monomer **81** mit Titan(IV)-Katalysator **80** lieferte ein Polymer, welches dieselbe optische Rotation wie das Monomer aufwies. Poly-**81** nahm bei der Polymerisation eine kinetisch kontrollierte Konformation an, ein Gemisch aus rechts- und linksgängigen Helixabschnitten. Durch *Annealing* bei höherer Temperatur konnte eine Verstärkung der optischen Rotation bis zu einem konstanten Wert erreicht werden. Dabei wurde die thermodynamisch kontrollierte Konformation mit einem Überschuss einer Helixgängigkeit eingenommen (Schema 2.24).^[139]

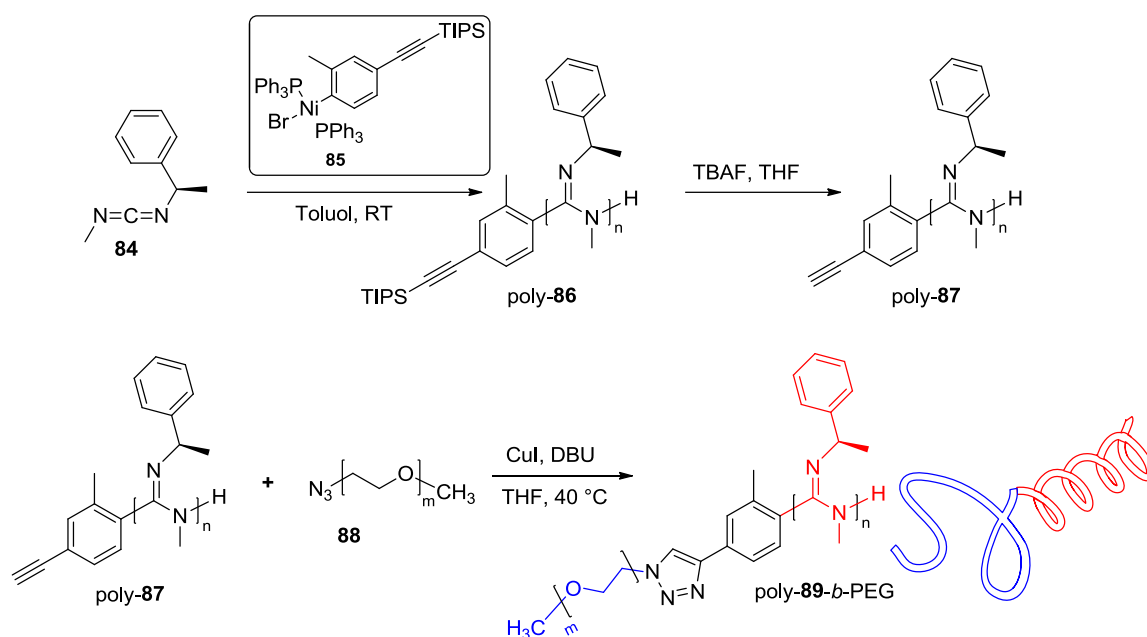
Die gangselektive Polymerisation mit einem chiralen Katalysator konnte an Carbodiimid **81** gezeigt werden. Durch Verwendung der enantiomeren Katalysatoren konnte die (M)- und (P)-Helix von poly-**81** gezielt erhalten werden (Schema 2.24). Diese Polymere sind enantiomer zueinander und zeigen das auch in ihrem reversiblen temperaturabhängigen Schaltverhalten.^[141]



Schema 2.24: Polymerisation eines chiralen Carbodiimids **81** mit anschließendem *Annealing* (oben)^[139] und Polymerisation eines achiralen Carbodiimids **82** mittels chiralem Katalysator (unten).^[141]

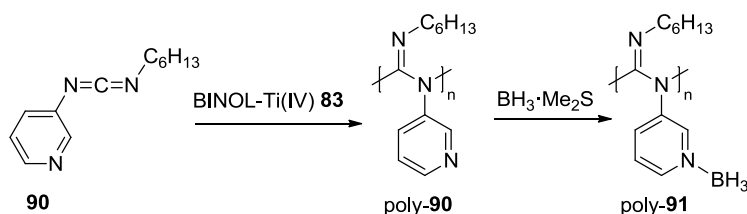
NOVAK ET AL. haben eine Methode entwickelt, Endgruppen-funktionalisierte Polycarbodiimide durch lebende Polymerisation mittels Nickel-Katalysatoren zu synthetisieren. Die so hergestellten Polymere konnten mittels ^{19}F -NMR quantifiziert^[142] oder die Endgruppe weiter funktionalisiert werden. Die aus dem Nickel-Katalysator **85** stammende geschützte Alkinfunktion wurde am Polymer gebunden entschützt und das freie Alkin von poly-**87** in einer 1,3-dipolaren Cycloaddition mit Azid-derivatisiertem PEG **88** umgesetzt (Schema 2.25). Das so erhaltene poly-**89-b**-PEG konnte Mizellen ausbilden.^[143-144]

Darüber hinaus konnten Alkin-derivatisierte Carbodiimide mit BINOL-Ti(IV) **83** polymerisiert und die Alkin-Funktion polymeranalog unter Erhalt der optischen Aktivität in einer SONOGASHIRA-Reaktion oder 1,3-dipolaren Cycloaddition umgesetzt werden.^[145] Diese Syntheseroute eröffnet die Möglichkeit nahezu alle funktionelle Gruppen in ein helikal-chirales Polycarbodiimid einzubauen – sofern eine direkte Polymerisation fehlschlägt –, was die Polycarbodiimide generell für den Einsatz als asymmetrische Katalysatoren eignet.



Schema 2.25: Synthese eines Endgruppen-funktionalisierten Polycarbodiimids und dessen 1,3-dipolare Cycloaddition.^[145]

Gangselektive Polymerisation von Pyridin-derivatisiertem Carbodiimid **90** und anschließende Boranierung lieferte **poly-91**. Dieses optisch aktive Polymer wurde zur Reduktion verschiedener Ketone eingesetzt (Schema 2.26). Die erhaltenen Alkohole konnten jedoch nur als Racemate erhalten werden.^[146] Dieses Beispiel beschreibt den zur Zeit einzigen Einsatz eines optisch aktiven Polycarbodiimids in einer möglichen asymmetrischen Synthese.



Schema 2.26: Synthese des polymeren Reduktionsreagenz **poly-91**.^[146]

Die Polycarbodiimide sind für den Einsatz als asymmetrische Katalysatoren vielversprechend, da sie einfach zu derivatisieren sind und damit unterschiedliche Funktionen ins Polymer eingebracht werden können.

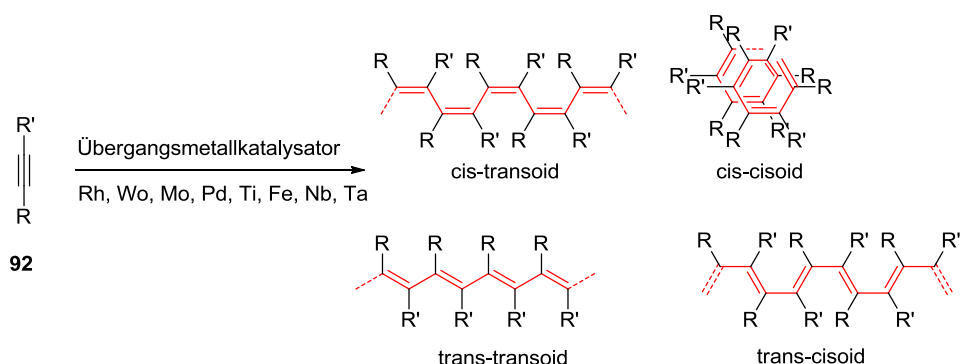
Bei der Synthese helikal-chiraler Polycarbodiimide gibt es einige Schwierigkeiten, die einer möglichen Anwendung entgegenstehen. So ist die Synthese und Aufreinigung von Carbodiimiden immer noch eine Herausforderung. Deren Reaktivität gegenüber Säuren erschwert die Chromatographie über Kieselgel. Unsymmetrisch substituierte Carbodiimide können durch thermische Belastung, wie etwa bei der Destillation, einen Seitengruppenaustausch eingehen.^[138]

Außerdem muss die Regioregularität bei der Polymerisation unsymmetrisch substituierter Carbodiimide gegeben sein. Der Einbau neuer Monomereinheiten in die wachsende Polymerkette ist dann nicht selektiv, wenn die Stickstoffe der Carbodiimid-Gruppe sterisch und elektronisch zu ähnlich sind und damit nicht unterschieden werden.^[138, 147-148]

2.2.2.3. Polyacetylene

Nur wenige Jahre nach der ersten erfolgreichen Polymerisation von unsubstituiertem Acetylen^[149], wurde das erste optisch aktive Polyacetylen von CIARDELLI entwickelt.^[150]

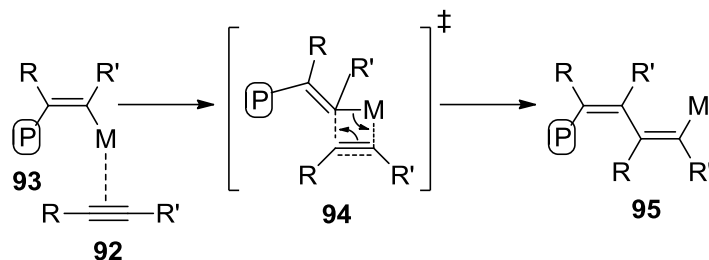
Eine Vielzahl von Metallkatalysatoren wurden für die Polymerisation von Acetylenen entwickelt. Die verwendeten Metalle sind unter anderem Rhodium, Wolfram, Molybdän, Palladium, Titan, Eisen, Niob, Tantal (für Übersichtsartikel hierzu siehe Quellen^[151-153]). Polyacetylene können in Form von vier Stereoisomeren vorkommen (Schema 2.27). Diese vier Stereoisomere von Polyacetylen wurden zuerst von SIMIONESCU ET AL. synthetisiert und charakterisiert.^[154] Basierend auf diesen Erkenntnissen wurden für die cis-cisoidalen und cis-transoidalen Polyacetylene ein helikales Rückgrat postuliert und später durch experimentelle Ergebnisse und theoretische Modelle bestätigt.^[155-156] Die Polyacetylene sind gegenüber hohen Temperaturen und Bestrahlung nicht beständig. Dabei können cis-trans-Isomerisierungen^[155] oder der Abbau der Polymerkette zu Trimeren stattfinden.^[157]



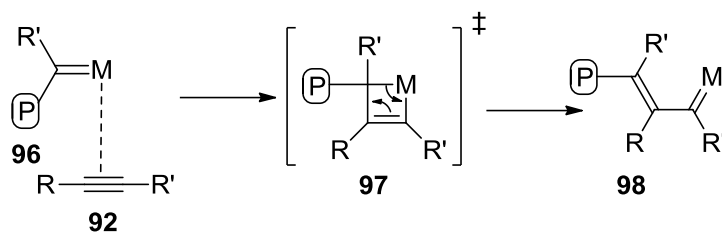
Schema 2.27: Polymerisation von Acetylen **92** und die daraus resultierenden vier isomeren Formen von Polyacetylen.

In Abhängigkeit des benutzten Katalysatorsystems existieren zwei postulierte und akzeptierte Mechanismen des Kettenwachstums der lebenden Alkinpolymerisation. Der Metathese- oder Metall-Carben-Mechanismus wurde von MASUDA ET AL.^[158] postuliert und durch experimentelle Daten unterstützt.^[155] Dieser Mechanismus wurde in Anlehnung der Olefin-Metathese^[159] aufgestellt, mit der Annahme, dass ein Alkin ein Cycloolefin mit Ringgröße zwei darstellt. Das aktive Kettenende besitzt eine Kohlenstoff-Metall Doppelbindung. Der Insertions-Mechanismus basiert auf einer Kohlenstoff-Metall Einfachbindung, in welche ein freies Acetylen insertiert wird (Schema 2.28).^[160-161]

A) Insertions- oder Metall-Vinyl-Mechanismus



B) Metathese- oder Metall-Carben-Mechanismus



P - Polymerkette
 M - (Übergangs)-Metall

Schema 2.28: Insertions- und Metathese-Polymerisationsmechanismus der Acetylene. Schema nach Literatur.^[160]

Da in dieser Arbeit monosubstituierte Acetylene und deren Polymere zum Einsatz kamen, wird im Folgenden nur noch auf diese eingegangen. Die Wahl der Übergangsmetallspezies als Polymerisationskatalysator fiel dabei auf Rhodium. Die Verwendung von Rhodium-Katalysatoren wird auch in der Literatur durch die Bildung einer cis-transoidalen Überstruktur und deren hohe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen bevorzugt.^[152] Die tolerierten funktionellen Gruppen sind unter anderem Alkohole, Säuren, Ester, Nitrile, Amine, Amide, Harnstoffe, Thioharnstoffe, Azide, Ketone, Ether, Phosphate, Sulfide, Sulfone sowie Nitro-Gruppen.^[162] Auch von der Polymerisation in Wasser wurde berichtet.^[163] Drei häufig in der Literatur benutzte und für diese Arbeit relevante Rhodium-Katalysatoren sind in Abbildung 2.7 gezeigt.

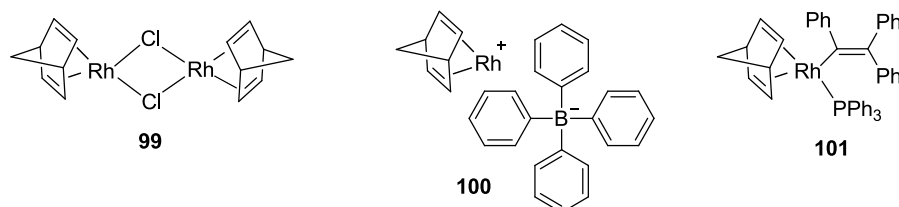
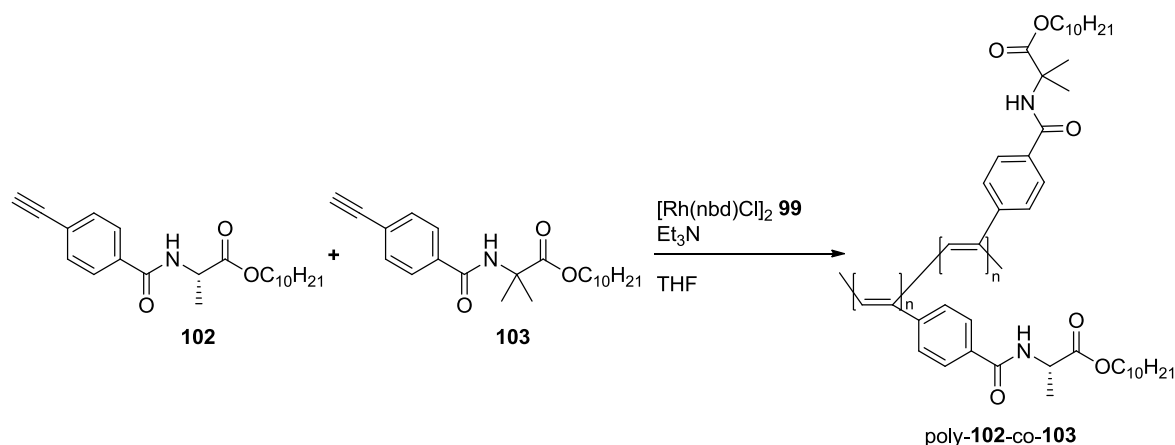


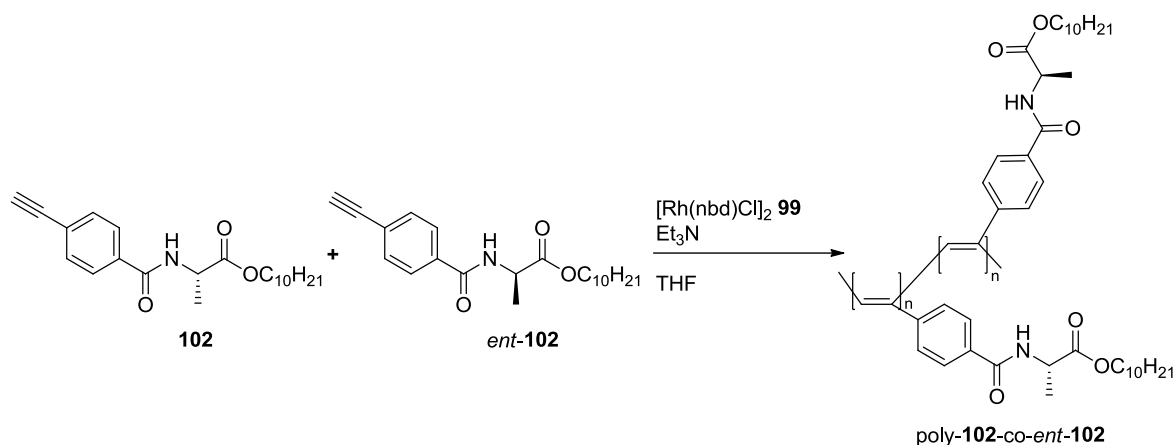
Abbildung 2.7: Gebräuchliche Rhodium Katalysatoren für die Polymerisation von (Phenyl-)Acetylenen.

Der bereits mehrfach erwähnte *sergeant&soldier*-Effekt kann ebenso bei Polyacetylenen beobachtet werden. YASHIMA ET AL. konnten durch Copolymerisation von Alanin-Monomer **102** mit Aminoisobuttersäure-basiertem Monomer **103** die charakteristische nicht-lineare Verstärkung der chiroptischen Eigenschaften von poly-**102-co-103** in Abhängigkeit des Anteils an chiralem Monomer beobachten (Schema 2.29).^[164] Intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den benachbarten Amid-Gruppen stabilisieren dabei die Helix. Bei dem Alanin-basierten Homopolymer poly-**102** konnte eine Umkehr der Helixvorzugsrichtung bei Lösemittelwechsel von THF bzw. Chloroform zu Toluol oder Tetrachlorkohlenstoff beobachtet werden.^[165] Außerdem bildet poly-**102** lyotrop flüssigkristalline Phasen aus und fand Anwendung als Alignment-Medium.^[166] Im Arbeitskreis REGGELIN wurde das strukturell davon abgeleitete und auf Valin-basierende Monomer **133** (siehe spätere Kapitel) entwickelt, welches ebenso als Alignment-Medium Anwendung findet, eine Helixinversion bei Lösemittelwechsel durchführt und ein Grundbaustein dieser Arbeit als chirales Monomer darstellt.^[62-63]



Schema 2.29: Beispiel für den *sergeant&soldier*-Effekt in Polyacetylenen, anhand des Copolymers poly-**102-co-103**.^[164]

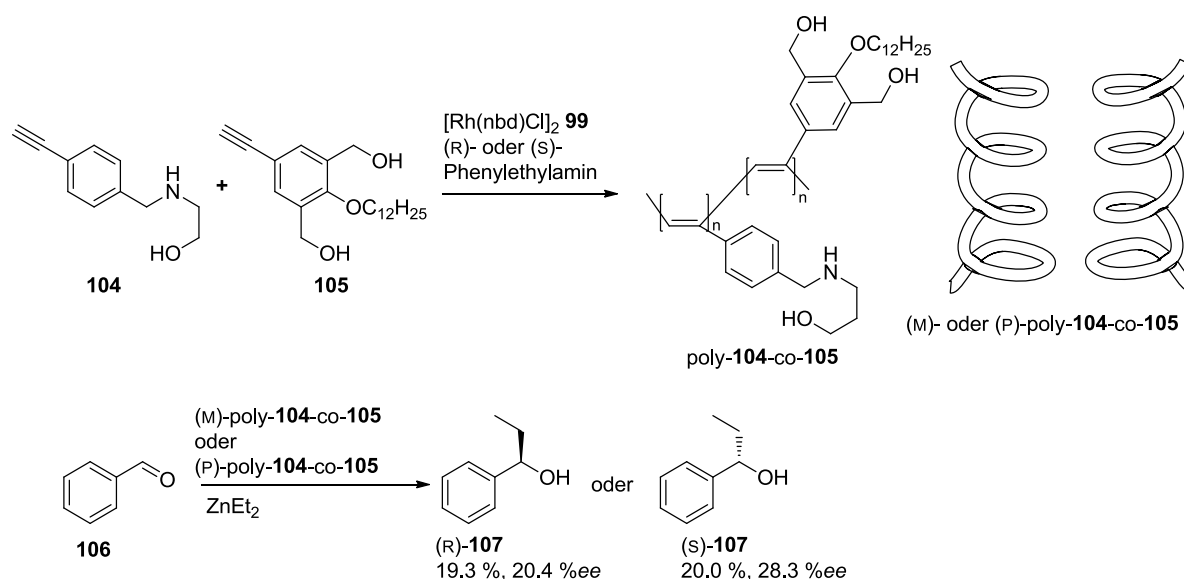
Der *majority-rules*-Effekt wurde ebenso bei den Polyacetylenen beobachtet. Dafür wurde das Alanin-basierte Monomer **102** zusammen mit dessen Enantiomer *ent*-**102** polymerisiert. Hier konnten auch bei geringen Enantiomerenüberschüssen nahezu dieselben chiroptischen Eigenschaften wie bei dem jeweiligen Homopolymer erreicht werden (Schema 2.30).^[167] Wohingegen bei Verwendung von *rac*-**102** kein optisch aktives Polymer erhalten wurde.^[168]



Schema 2.30: Beispiel für den *majority-rules*-Effekt in Polyacetylenen, anhand des Copolymers poly-**102**-co-*ent*-**102**.^[167]

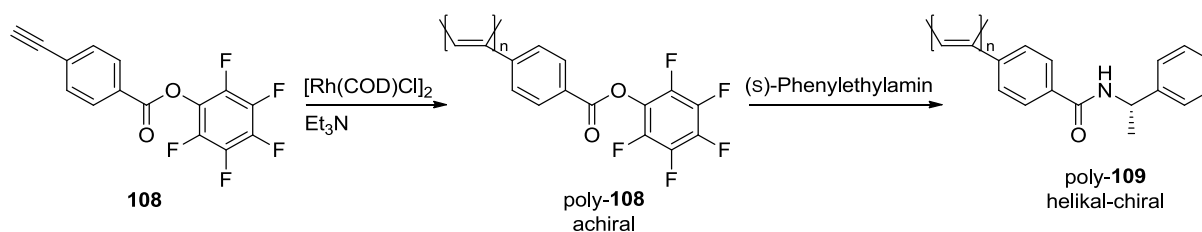
Neben der Verwendung von chiralen Monomeren ist die gangselektive Polymerisation eine bekannte Methode zur Synthese optisch aktiver Polyacetylene. Dies kann durch die Verwendung eines chiralen Amins (hier Phenylethylamin) zusammen mit $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ **99** realisiert werden. Die enantiomeren Polymere (M)- und (P)-poly-**104**-co-**105** wurden anschließend in der asymmetrischen Addition von Diethylzink an Benzaldehyd **106** eingesetzt (Schema 2.31).

Durch Verwendung des polymeren asymmetrischen Katalysators konnte die Reaktion jedoch nur mit geringer Ausbeute und Selektivität durchgeführt werden. Dieses Beispiel zeigt ein System, welches als Chiralitätsquelle nur die helikale Chiralität des Rückgrats besitzt.^[169]



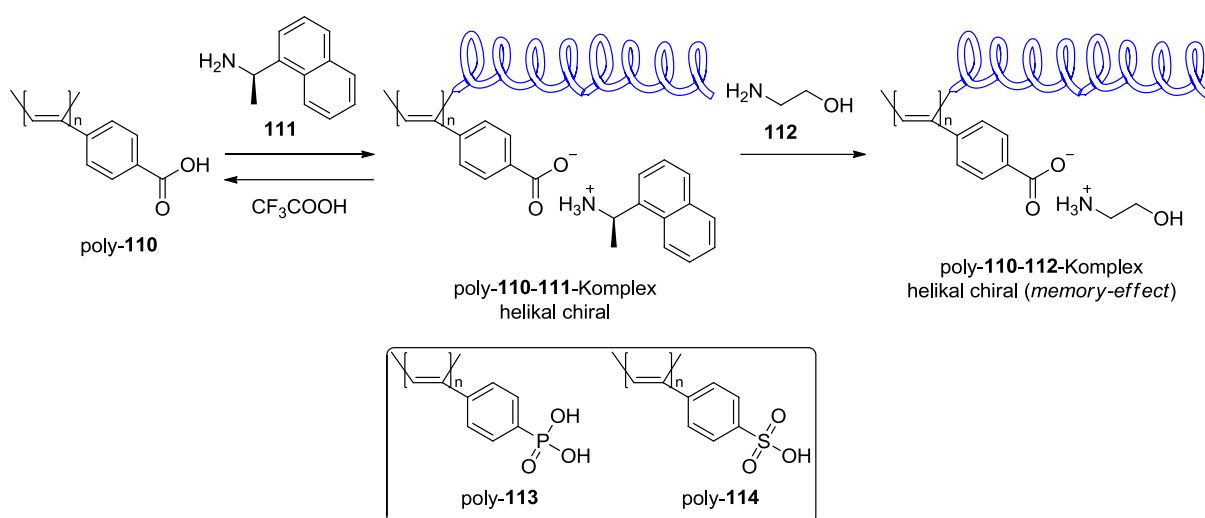
Schema 2.31: Gangselektive Polymerisation mit homochiralem Phenylethylamin und Verwendung der erhaltenen enantiomeren Polymere von poly-**104-co-105** in der asymmetrischen Addition von Diethylzink an Benzaldehyd **106**.^[169]

Eine weitere Möglichkeit ein helikal-chirales Polyacetylen zu erzeugen ist die Umsetzung eines achiralen Polymers mit einem chiralen Reagenz. TANG ET AL. konnten den Aktivester **108** erfolgreich polymerisieren und das resultierende achirale Polyacetylen poly-**108** anschließend mit verschiedenen Alkoholen oder Aminen umsetzen, darunter auch beide Enantiomere von Phenylethylamin. Es wurden die enantiomeren Polymere poly-**109** und poly-ent-**109** erhalten und deren chiroptische Eigenschaften untersucht (Schema 2.32).^[170]



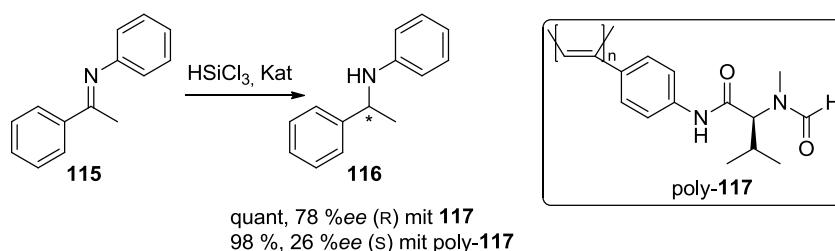
Schema 2.32: Polymeranaloge Umsetzung eines achiralen Polymers poly-**108** zu einem helikal-chiralen Polymer poly-**109**.^[170]

Ein Sonderfall der *stimuli-responsive* Polymere, deren (chiroptische) Eigenschaften von beispielsweise Temperatur, Druck, Lösemittel oder pH-Wert abhängen,^[171] sind die *chirality-responsive* Polymere.^[172] Diese Polymere können durch nicht-kovalente Wechselwirkung mit chiralen Reagenzien eine helikale Überstruktur einnehmen. Ein prominentes Beispiel dafür ist das von YASHIMA entwickelte Poly-(4-Ethynylbenzoesäure) poly-110. Durch Zugabe verschiedener chiraler Amine konnte eine helikale Überstruktur induziert werden. Hier konnten nicht-linear verstärkende Effekte bezüglich der Enantiomerenreinheit und Menge des verwendeten chiralen Amins gegenüber den erzielten chiroptischen Eigenschaften gefunden werden. Wird das chirale Amin entfernt und gegen ein achirales Amin ersetzt, bleibt die helikale Überstruktur bestehen. Dieses Phänomen wird *memory-effect* genannt. Erst mit der Protonierung der vorhandenen Säuregruppen wird wieder ein achirales Polymer erhalten (Schema 2.33).^[173-174] Für *chirality-responsive* Polyacetylene existieren weitere Beispiele auf Säure-Basis wie Phosphorsäure^[175] und Sulfonsäure^[176], außerdem Polymere derivatisiert mit Boronsäuren, Kronenether, Aminen und weiteren (siehe Übersichtsartikel^[172]).



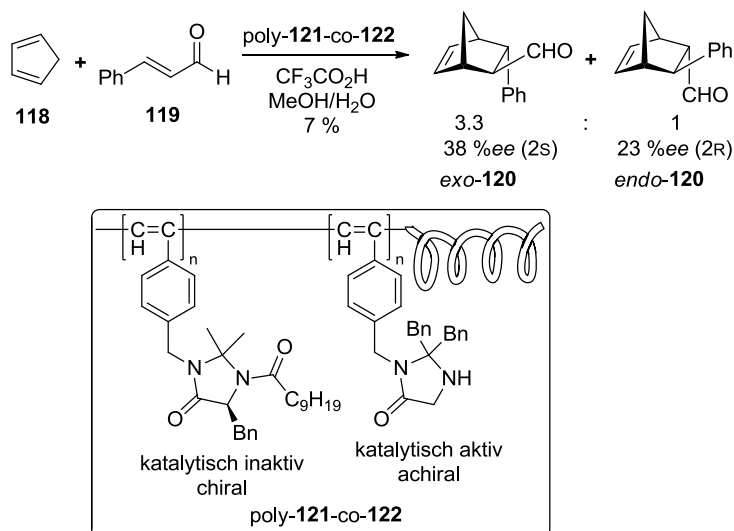
Schema 2.33: *Stimuli-responsive* Polymer am Beispiel der Polycarbonsäure poly-110.^[173-174] Weitere Beispiele basierend auf Phosphorsäure poly-113^[175] und Sulfonsäure poly-114.^[176]

Wird ein helikal-chirales Polymer aus einem Monomer, welches mindestens ein chirales Zentrum sowie die katalytisch aktive Gruppe trägt, hergestellt, kann es bei der folgenden asymmetrischen Katalyse zu zwei Fällen kommen. Beim *matched*-Fall wird von der Zentrochiralität und der helikalen Chiralität induziert dasselbe Produkt vermehrt gebildet. Es ergibt sich eine Verstärkung der Einzeleffekte. Der *mismatched*-Fall beschreibt eine gegenläufige Selektivität der beiden Chiralitätsquellen und somit geringere Enantiomerenreinheiten des Produkts. Ein *mismatched*-Fall zu erkennen, ist nicht immer einfach. Denn das Monomer kann zwar relativ einfach isoliert in der asymmetrischen Katalyse eingesetzt werden, problematisch wird es den Beitrag der helikalen Chiralität experimentell (ohne Änderung des Systems) zu bestimmen. Ein Beispiel für eine *mismatched*-Katalyse liefert das formylierte Valin-Derivat **117**, welches in monomerer Form die Reduktion des Imins **115** mit 78 %ee und als Polymer nur noch mit 26 %ee katalysiert (Schema 2.34).^[177]



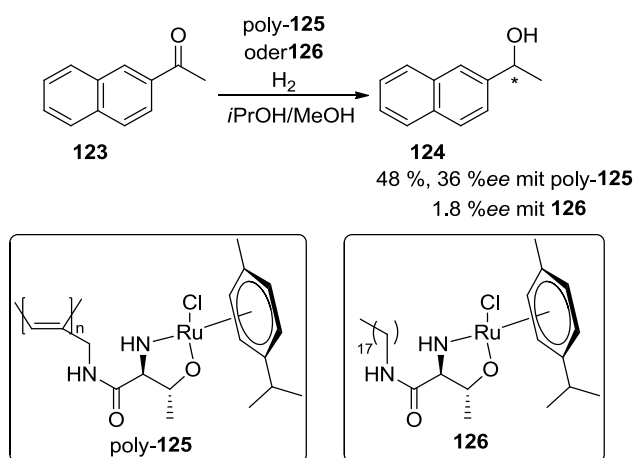
Schema 2.34: Asymmetrische Reduktion eines Imins **115** mit Hilfe eines Poly(phenyl)acetylen-Katalysators. Beispiel für einen *mismatched* Fall.^[177]

Sofern das chirale und das katalytisch-aktive Zentrum in unterschiedlichen Monomereinheiten vorliegt, sollte die asymmetrische Katalyse nicht von dem chiralen Zentrum beeinflusst werden. Damit besteht die Möglichkeit mit einem Copolymer-Ansatz einem *mismatched*-Fall vorzubeugen. Ein solcher Lösungsansatz sollte bei Vorhandensein eines *sergeant&soldier*-Polymers keine Einbußen der helikalen Chiralität aufweisen. Für die Polyacetylene realisiert wurde dieser Ansatz von YASHIMA ET AL. Durch Copolymerisation eines chiralen aber katalytisch inaktiven Imidazolidinons **121** mit einem achiralen und katalytisch aktiven Imidazolidinon **122** wurde der Organokatalysator poly-**121-co-122** synthetisiert. Dieser Organokatalysator wurde in der DIELS-ALDER-Reaktion von Cyclopentadien **118** und Zimtaldehyd **119** eingesetzt. Dabei konnten jedoch nur schlechte Ausbeuten und moderate Enantioselektivitäten erreicht werden (Schema 2.35).^[178]



Schema 2.35: Asymmetrische Synthese mit einem Copolymer bestehend aus einem katalytisch-inaktiven, chiralen Monomer **121** und einem katalytisch aktiven, achiralen Monomer **122**.^[178]

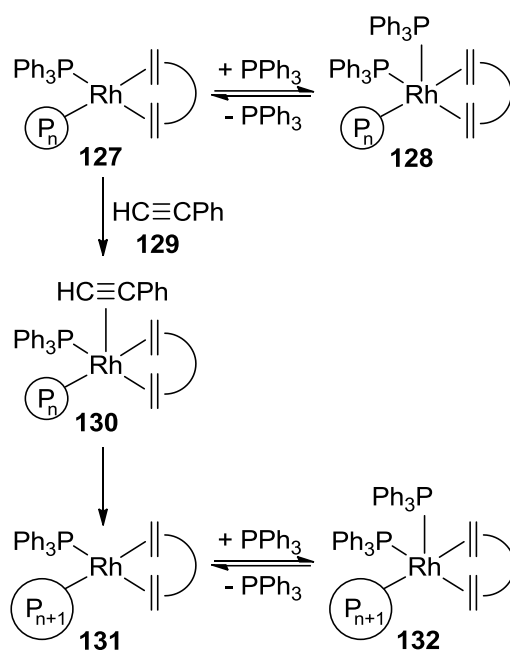
Die Verwendung von helikal-chiralen Polyacetylenen in der asymmetrischen Katalyse ist mittlerweile ein breit erforschtes Gebiet. Die meisten dieser Katalysen gehen jedoch von einem Organokatalysator aus. Eines der wenigen Literaturbeispiele für Übergangsmetallkomplexe aus Polyacetylenen und deren Anwendung in der Katalyse ist die asymmetrische Hydrierung von Ketonen nach MASUDA. Dabei bildet ein Threonin-Derivat einen Chelatkomplex mit Ruthenium aus. Das Produkt 1-(2-Naphthyl)ethanol **124** konnte mit mäßiger Ausbeute und 36 %ee aus dem Polymer-Ruthenium-Komplex poly-**125** erhalten werden. Die niedermolekulare Modellverbindung **126** lieferte fast racemisches Produkt und konnte somit den positiven Einfluss der helikalen Chiralität auf die Selektivität bestätigen (Schema 2.36).^[179]



Schema 2.36: Asymmetrische Hydrierung von 2-Acetonaphthon **123** katalysiert durch Polyacetylen-Ruthenium-Komplex poly-**125**.^[179]

Es existiert zum jetzigen Zeitpunkt noch kein phosphanyliertes, helikal-chirales Polyacetylen und nur wenige Beispiele,^[180] die Übergangsmetallkomplexe bilden können. Der Hauptgrund ist vermutlich die auf Übergangsmetallen (hauptsächlich Rhodium) basierende Polymerisation. Denn jeder Ligand kann mit dem Metall des Polymerisationskatalysators einen Komplex bilden und somit die Polymerisation an sich empfindlich stören. Eine solche Untersuchung ist literaturbekannt.

MASUDA ET AL. untersuchten Katalysatorspezies ähnlich **101**, die (*in situ*) aus $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ **99**, einer Organolithium-Verbindung und Triphenylphosphan gebildet werden. Hierbei wurde die Polymerisationsgeschwindigkeit von Phenylacetylen **129** in Abhängigkeit der Triphenylphosphan-Konzentration bestimmt. Ohne Triphenylphosphan wurde die vollständige Polymerisation nach wenigen Augenblicken bestimmt. Bei Zugabe von zwei Äquivalenten Triphenylphosphan bezogen auf die Rhodium-Spezies wurde die Vollständigkeit der Polymerisation nach 1 h, bei vier Äquivalenten nach 8 h bestimmt. Mit acht Äquivalenten Triphenylphosphan war die Polymerisation nach 24 h nicht vollständig. Die Autoren erklärten diesen Sachverhalt wie folgt: Der tetrakoordinierte 16-Elektronen Rhodiumkomplex **127** wird als aktives Kettenende angenommen. Durch überschüssiges Triphenylphosphan wird in einem vorgelagerten Gleichgewicht die Rhodium-Spezies **128** gebildet. Diese ist stabil und kann keine weiteren Acetyleneinheiten koordinieren. Somit ist die Polymerisation gehindert (Schema 2.37).^[181]



Schema 2.37: Postuliertes vorgelagertes Gleichgewicht in der Triphenylphosphan-unterstützten Rhodium-katalysierten Polymerisation von Acetylenen. Schema in Anlehnung an die Literatur.^[181]

Bei der Polymerisation von Phosphan-tragenden Monomeren muss der in Schema 2.37 gezeigte Effekt berücksichtigt werden. Bei hohen Polymerisationsgraden wird ein hohes Verhältnis von Phosphan zu Rhodium sowohl bei Homopolymeren, aber auch bei Copolymeren, schnell erreicht, was die Polymerisation zum Erliegen bringen würde. Daher muss für eine direkte Polymerisation eine geeignete Schutzgruppenstrategie auf Basis der Literatur (vgl. Kapitel 2.1) entwickelt werden oder auf die in diesem Kapitel angerissenen polymeranalogen Umsetzungen zurückgegriffen werden.

Die Polyacetylene sind eine vielversprechende Polymerklasse für den Einsatz in der asymmetrischen Übergangsmetallkatalyse. Wie in diesem Kapitel beschrieben, können hochmolekulare (Co)-Polymere und Blockcopolymere aus der lebenden Polymerisation hervorgehen. Die Helikalität kann auf verschiedene Weise (auch nachträglich) in das Polymer eingebracht werden. Es sind unterschiedlichste (chirale) Monomere bereits bekannt, was auf eine hohe konstitutionelle Breite dieser Polymerklasse schließen lässt.

Die Verwendung von Rhodium-Katalysatoren erlaubt die Tolerierung von einer Vielzahl funktioneller Gruppen. Trotz der hohen Anzahl an Publikationen auf diesem Themengebiet, leiden die asymmetrischen Katalysatoren (meist Organokatalysatoren) auf Polyacetylen-Basis an geringen Selektivitäten, außer diese basieren auf bereits erfolgreichen niedermolekularen Strukturen wie Cinchona-Alkaloiden.^[182]

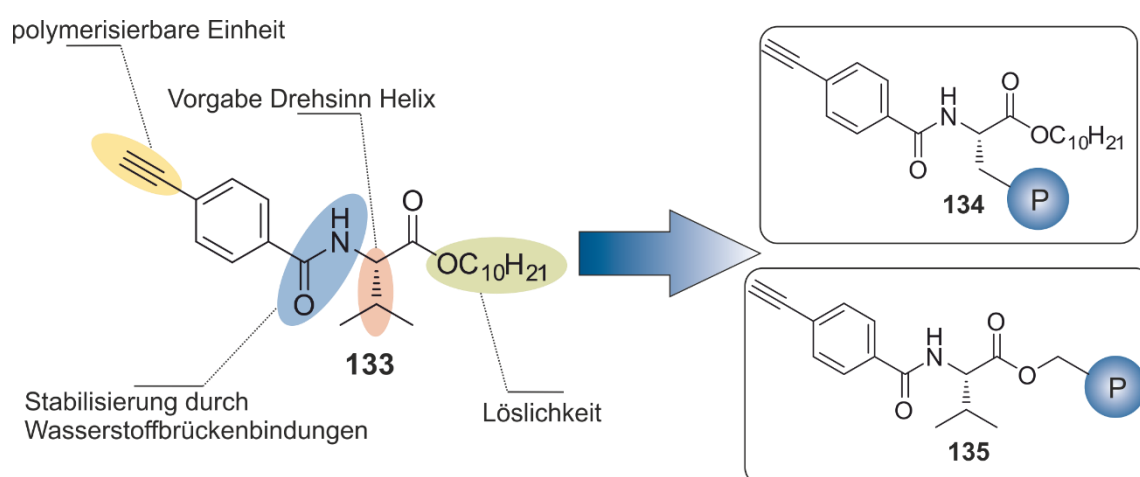
Da die Polymerisation von Acetylenen derivatisiert mit (geschützten) Phosphanen noch nicht in der Literatur beschrieben ist, zielt diese Arbeit auf die Realisierung phosphanylierter helikal-chiraler Polyacetylene und deren Einsatz in der asymmetrischen Katalyse ab.

3 Aufgabenstellung

Das Ziel dieser Arbeit ist die Synthese (und Anwendung) eines phosphanylierten, helikal-chiralen Poly(phenyl)acetylens. Dazu soll zunächst die Möglichkeit einer direkten Polymerisation eines phosphanylierten Alkin-Monomers getestet werden. Unter Berücksichtigung der in Kapitel 2.2.2.3 vorgestellten Inhibierung der Polymerisation durch Triphenylphosphan, werden die Phosphan-Schutzgruppen (vorgestellt in Kapitel 2.1) auf ihre Eignung für dieses System geprüft. Bei nicht erfolgreicher direkter Polymerisation sollen polymeranaloge Umsetzungen verwendet werden, um zu einem phosphanylierten, helikal-chiralen Polymer zu gelangen.

Die geplanten Monomere lassen sich in zwei Klassen unterteilen. Zum einen Monomere, die neben der Phosphan-Gruppe ein chirales Zentrum sowie idealerweise eine Löslichkeitsvermittelnde Gruppe aufweisen (im Folgenden auch als „all-in-one“ Polymere bezeichnet) und als Homopolymer eingesetzt werden sollen. Zum anderen Monomere für Copolymerisationen, deren Phosphan-Gruppe sich in möglichst geringem Abstand zum Rückgrat befinden soll.

Basierend auf den Erkenntnissen des im Arbeitskreis REGGELIN entwickelten PAValDec **133**^[62] sollen theoretisch mögliche Strukturvorschläge für all-in-one Polymere erstellt werden. Dazu wird die Struktur von PAValDec **133** zunächst in dessen Aufgabe zerlegt (Schema 3.1).



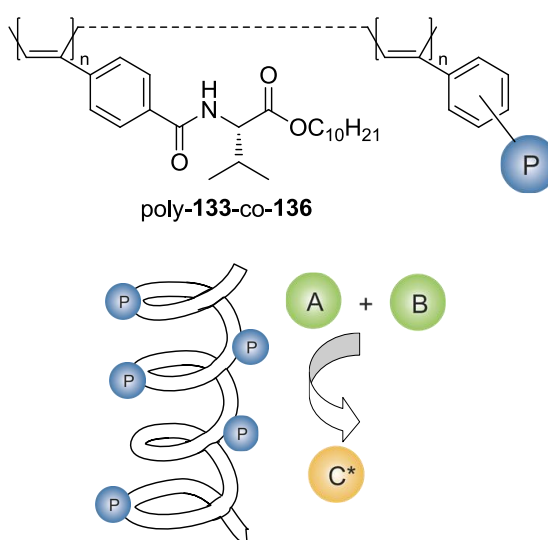
Schema 3.1: Zerlegung der funktionellen Gruppen von PAValDec **133** in deren Aufgabe im Polymer und aus dieser Struktur hervorgehende theoretisch mögliche Ankerpunkte für Phosphan-Gruppen.

Die 1,4-substituierte Phenylacetylen-Einheit soll bestehen bleiben, um die gute Polymerisierbarkeit zu gewährleisten. Weitere Substitutionen an der Phenyleinheit führen durch den erhöhten sterischen Anspruch oft zur Hinderung der Polymerisation.

Die Amidgruppen stabilisieren durch windungsübergreifende Wasserstoffbrückenbindungen das helikale Rückgrat. Es ist zwar möglich eine Stabilisierung durch mehrere Hydroxygruppen zu erreichen, was aber ein völlig anderes Strukturelement benötigt.^[169]

Bei geeigneter Wahl der Aminosäure kann deren Seitenkette derivatisiert und somit eine Phosphan-Gruppe unter Erhalt der Zentrochiralität eingeführt werden (**134**). Ebenso kann die Esterfunktion, die wahrscheinlich auch zur Stabilisierung der Helix beiträgt, von *n*-Decyl auf einen Phosphan-tragende Rest ersetzt werden (**135**, Schema 3.1). Damit könnte aber die Löslichkeit des Polymers beeinträchtigt werden. Anschließend wird in einer asymmetrischen Katalyse geprüft, ob ein *matched*- oder *mismatched*-Fall vorliegt und damit der Beitrag der helikalen Chiralität bestimmt.

Bei erfolgreicher direkter Polymerisation der phosphanylierten Monomere soll ein Einsatz in Copolymeren folgen. Die Copolymere sollen so gestaltet sein, dass das bekannte PAValDec **133** der chirale Induktor ist und nur das (achirale) phosphanylierte Monomer geändert wird (Schema 3.2). Das Hauptaugenmerk wird dabei auf dem Abstand zum helikalen Rückgrat liegen. Nach der erfolgten asymmetrischen Katalyse werden die Ergebnisse genutzt, um das System zu modifizieren.



Schema 3.2: Schematische Darstellung eines Copolymers aus PAValDec **133** und einem phosphanylierten Monomer **136** (oben). Darstellung eines phosphanylierten helikal-chiralen Polymers und damit durchgeführter asymmetrischer Katalyse (unten).

4 Ergebnisse

Basierend auf der im letzten Kapitel vorgestellten Aufgabenstellung wurden im Rahmen dieser Dissertation verschiedene Lösungsansätze zur Realisierung eines asymmetrischen Katalysators auf Basis helikal-chiraler Poly(phenyl)acetylene untersucht.

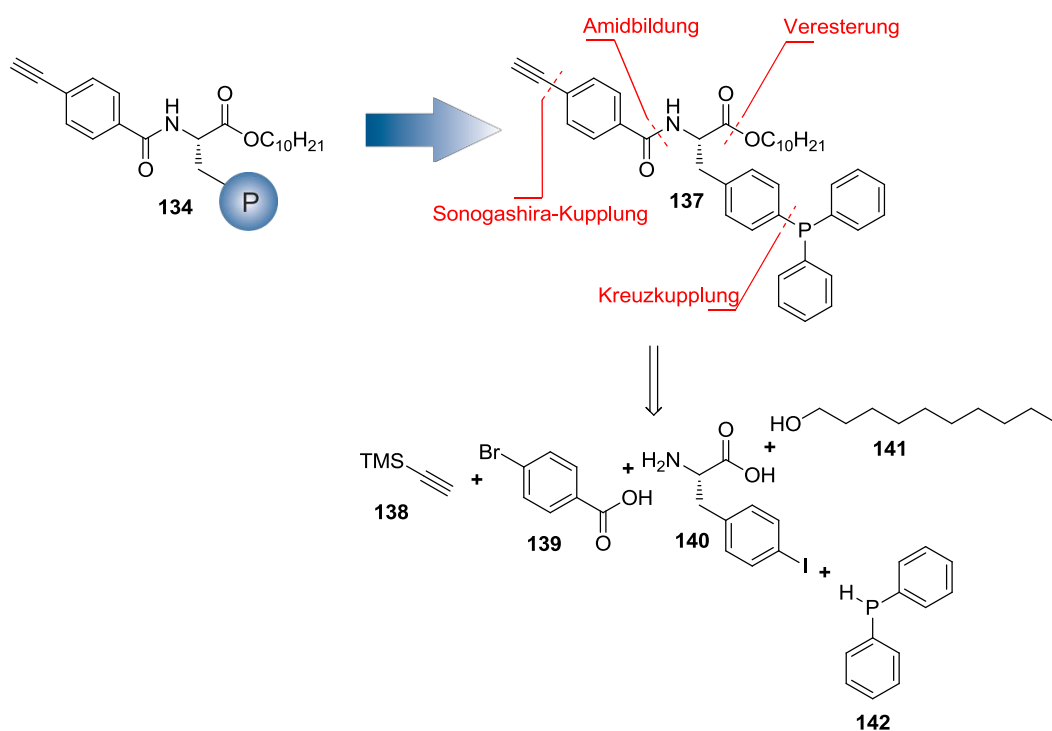
Den Ergebnissen chronologisch folgend wurde die direkte Polymerisation von phosphanylierten Monomeren (Kapitel 4.1) sowie die polymeranaloge Einführung einer Phosphan-Gruppe (Kapitel 4.2) untersucht. Die Etablierung einer Polymerisationsmethode basierend auf einem weiteren Rhodium-Precursor gefolgt von all-in-one Polymeren (Kapitel 4.4) sowie Copolymeren (Kapitel 4.5) und deren Weiterentwicklungen (Kapitel 4.5.3 und folgende) werden anschließend thematisiert.

Die asymmetrischen Katalysen, die genutzt wurden, um die Güte des helikal-chiralen Liganden zu bestimmen, werden im Detail in Kapitel 4.3 vorgestellt. Sowohl die asymmetrische Hydrierung als auch die allylische Substitution wurden für alle hier vorgestellten Ligandenklassen ausgetestet. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass die allylische Substitution bei den all-in-one Polymeren (Kapitel 4.4) und die asymmetrische Hydrierung bei sämtlichen Copolymeren (Kapitel 4.5 und folgende) lediglich zu geringsten Enantiomerenüberschüssen bei der Produktbildung geführt hat und dementsprechend nicht nochmals an entsprechender Stelle vertieft wird.

4.1 Direkte Polymerisation phosphanylierter Monomere

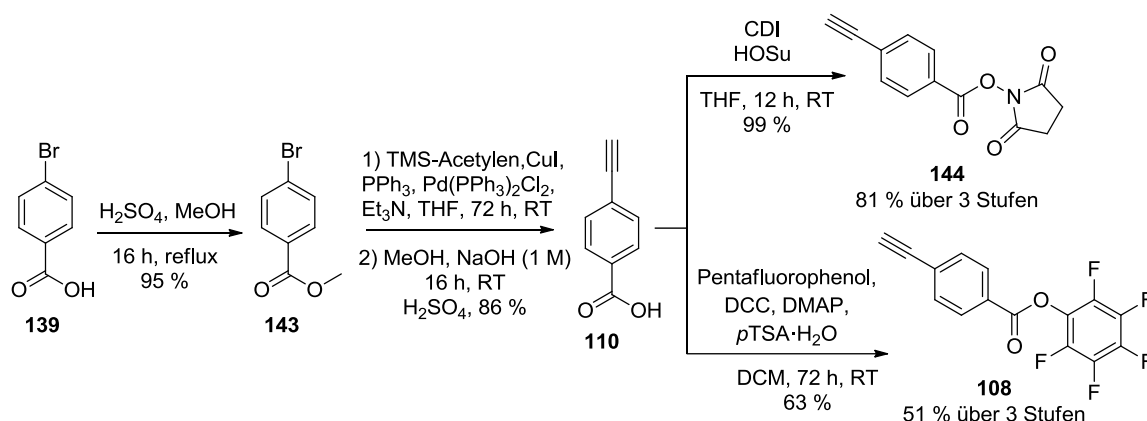
Die Realisierung des konzeptionellen, phosphanylierten, auf Aminosäure-basierten Monomers **134** kann auf unterschiedliche Weise erfolgen. Zunächst wurde die Grundstruktur auf (S)-Iodphenylalanin **140** und Diphenylphosphan **142** zurückgeführt. Der Grund dafür ist, dass diese von KRAATZ ET AL. entwickelte Syntheseroute^[183] zu Beginn dieser Arbeit eines der wenigen Beispiele war, eine phosphanylierte Aminosäure unter Erhalt des Stereozentrums und ohne eine *de novo* Synthese des chiralen Zentrums zu erhalten. GILBERTSON ET AL. benutzten ähnliche Reaktionsbedingungen, um aus Tyrosin-Triflaten phosphanylierte Aminosäuren mit ähnlichem Substitutionsmuster zu erhalten.^[184]

Der Aufbau des Amid- sowie Esterteils erfolgt in Anlehnung an das im Arbeitskreis REGGELIN entwickelte PAValDec **133** und ist somit auf 4-Acetylenbenzoesäure **110** bzw. weiter zerlegt auf 4-Brombenzoesäure **139** sowie Decanol **141** zurückzuführen (Schema 4.1).^[62]



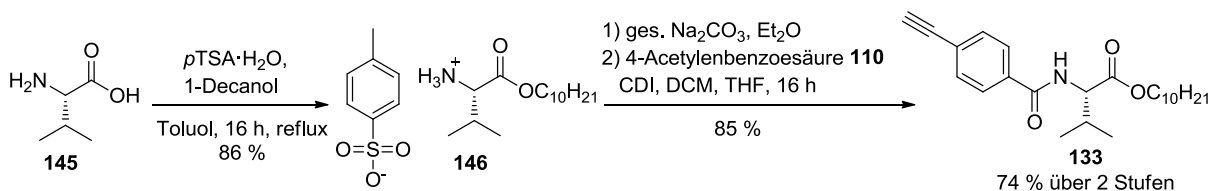
Schema 4.1: Realisierung eines phosphanylierten Monomers **137** aus dem konzeptionellem Vorgänger **134** sowie retrosynthetische Zerlegung des Monomers **137**.

Ausgehend von 4-Brombenzoesäure **139** wurde über 4-Brombenzoesäuremethylester **143** das häufig verwendete Ausgangsmaterial 4-Acetylenbenzoesäure **110** über zwei Stufen mit 82 % Ausbeute synthetisiert.^[62] Für die Amidbildung kann die freie Säure **110** mit einem geeigneten Reagenz *in situ* aktiviert werden oder in sogenannte Aktivester wie das literaturbekannte Succinimid-Derivat **144**^[185] oder das Pentafluorophenol-Derivat **108**^[170] überführt werden. Diese Aktivester können aufgereinigt werden, sind lagerstabil und werden direkt in der Amidbildung eingesetzt (Schema 4.2).



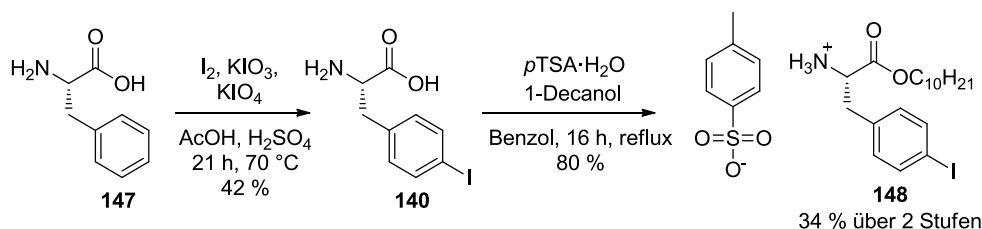
Schema 4.2: Synthese von 4-Acetylenbenzoesäure **110** und den auf N-Hydroxysuccinimid- bzw. Pentafluorophenol-basierenden Aktivestern **144** sowie **108**.^[62, 170, 185]

Zur Validierung der verwendeten Synthesevorschriften und der anschließenden Polymerisation wurde zunächst das literaturbekannte Monomer PAValDec **133** synthetisiert.^[62] Dazu wurde (s)-Valin **145** in einer FISCHER-Veresterung mit Decanol zu Valindecylester-Ammoniumtosylat **146** umgesetzt. Anschließend basische Freisetzung des Aminosäureesters und Reaktion mit CDI-aktivierter 4-Acetylenbenzoesäure **110** lieferte das Produkt PAValDec **133** in 74 % Ausbeute über zwei Stufen (Schema 4.3).^[62]



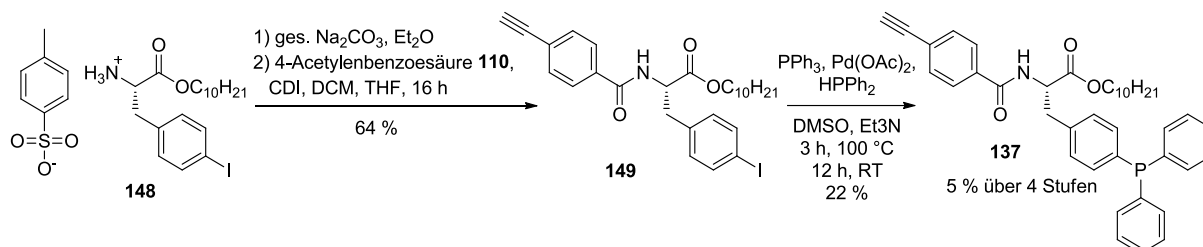
Schema 4.3: Synthese von PAValDec **133** ausgehend von (s)-Valin **145**.^[62]

Zur Realisierung des Zielmoleküls PAPhe(PPh₂)Dec **137** musste zunächst (S)-Phenylalanin **147** selektiv iodiert werden. Dies geschah in schwefelsaurer Essigsäure mittels Iod, Kaliumiodat und Kaliumperiodat.^[186] Nach Kristallisation aus Essigsäure wurde das Produkt 4-Iodphenylalanin **140** erhalten. Die anschließende FISCHER-Veresterung mit 1-Decanol lieferte das Produkt 4-Iodphenylalanindecylester-Ammoniumtosylat **148** (Schema 4.4).



Schema 4.4: Synthese von 4-Iodphenylalanindecylester-Ammoniumtosylat **148** ausgehend von (S)-Phenylalanin **147**.^[186]

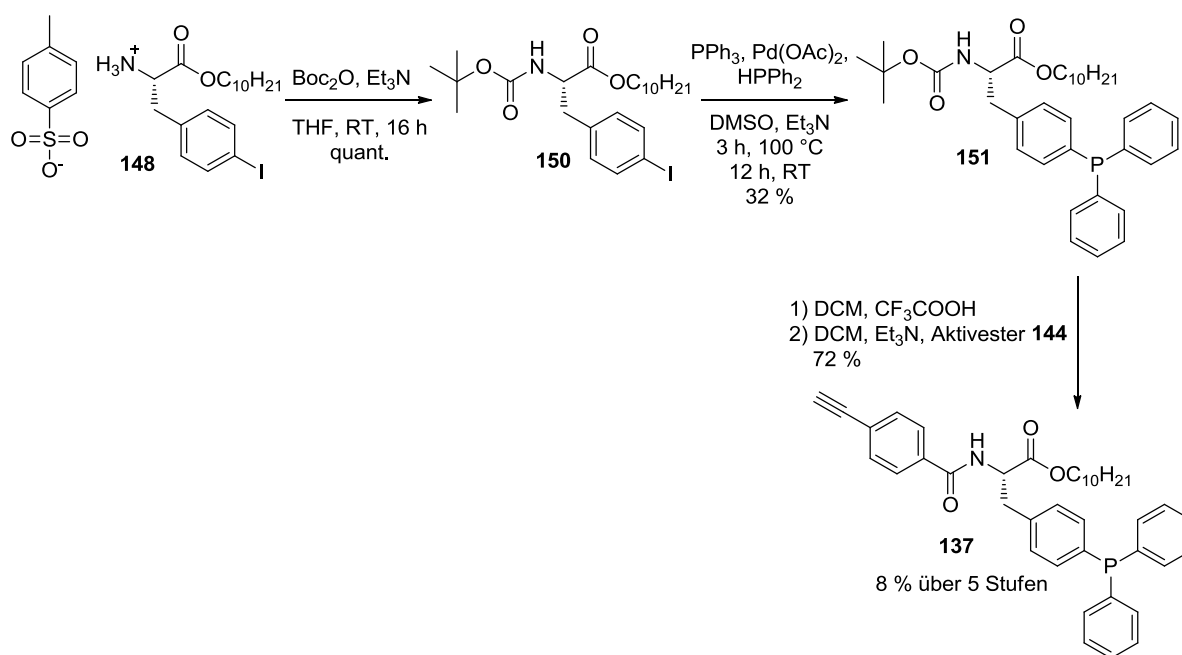
Der zuvor basisch freigesetzte Decylester **148** wurde mit CDI-aktivierter 4-Acetylenbenzoesäure **110** umgesetzt. Das so erhaltene Produkt PAPhe(I)Dec **149** konnte mit den Reaktionsbedingungen von KRAATZ^[183] zum Produkt PAPhe(PPh₂)Dec **137** reagieren. Die Gesamtausbeute dieser Syntheseroute betrug ausgehend von (S)-Phenylalanin **147** lediglich 5 % über 4 Stufen (Schema 4.5). Zudem wies PAPhe(PPh₂)Dec **137** nach Aufreinigung über Säulenchromatographie immer noch Verunreinigungen im ³¹P-NMR auf (Abbildung 4.1).



Schema 4.5: Synthese des Zielmoleküls PAPhe(PPh₂)Dec **137**.

Um Produkt mit höherer Reinheit sowie Ausbeute zu erhalten, wurde die Syntheseroute abgewandelt. Es lag die Vermutung nahe, dass das Vorhandensein der Acetylen-Gruppe in der Palladium-katalysierten Phosphor-Kohlenstoff Kupplung weitere Nebenreaktionen ermöglicht. Deshalb wurde eine Schutzgruppenstrategie entwickelt, die dieses Problem umgehen sollte.

Zunächst wurde der Aminosäuredecylester **148** mit einer Boc-Schutzgruppe versehen. Das Produkt BocPhe(I)Dec **150** wurde anschließend in der Phosphanylierungsreaktion eingesetzt. Die Boc-Schutzgruppe aus BocPhe(PPh₂)Dec **151** wurde mittels Trifluoressigsäure entfernt und die freie Aminogruppe mit Aktivester **144** zur Reaktion gebracht. Diese Reaktionssequenz besteht ausgehend von (S)-Phenylalanin **147** aus 5 Stufen, wobei das Produkt PAPhe(PPh₂)Dec **137** in 8 %iger Ausbeute erhalten werden konnte (Schema 4.6). Somit konnte die Ausbeute des Produkts **137** erfolgreich gesteigert werden. Abbildung 4.1 zeigt die mittels ³¹P-NMR ermittelte deutliche Steigerung der Reinheit bei Verwendung der Schutzgruppen-Route. Das Produkt wurde elementaranalysenrein erhalten.



Schema 4.6: Verwendung der Boc-Schutzgruppe in der Synthese zu PAPhe(PPh₂)Dec **137**.

In Abbildung 4.1 sind die ^{31}P -NMR-Spektren von PAPhe(PPh₂)Dec **137** übereinander vergleichend dargestellt. Die direkte Synthese gezeigt in Schema 4.5 liefert PAPhe(PPh₂)Dec **137** verunreinigt mit weiteren Phosphor-Spezies. Eine höhere Reinheit konnte durch mehrfache Chromatographie nicht erreicht werden. Das in Schema 4.6 über die Schutzgruppenstrategie dargestellte PAPhe(PPh₂)Dec **137** liefert nach Aufreinigung über Säulenchromatographie ein reines Produkt. Der Phosphor in **137** erzeugt im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Signal bei etwa -6 ppm. Das Signal mit der geringeren Intensität (etwas Tieffeld-verschoben) wird durch das *meta*-Isomer von PAPhe(PPh₂)Dec **137** hervorgerufen (Isomere stammen aus der Iodierung; siehe Schema 4.4). Das Signal bei etwa +29 ppm wird durch Phosphanoxid erzeugt, welches während der Probenentnahme und Messung gebildet wurde.

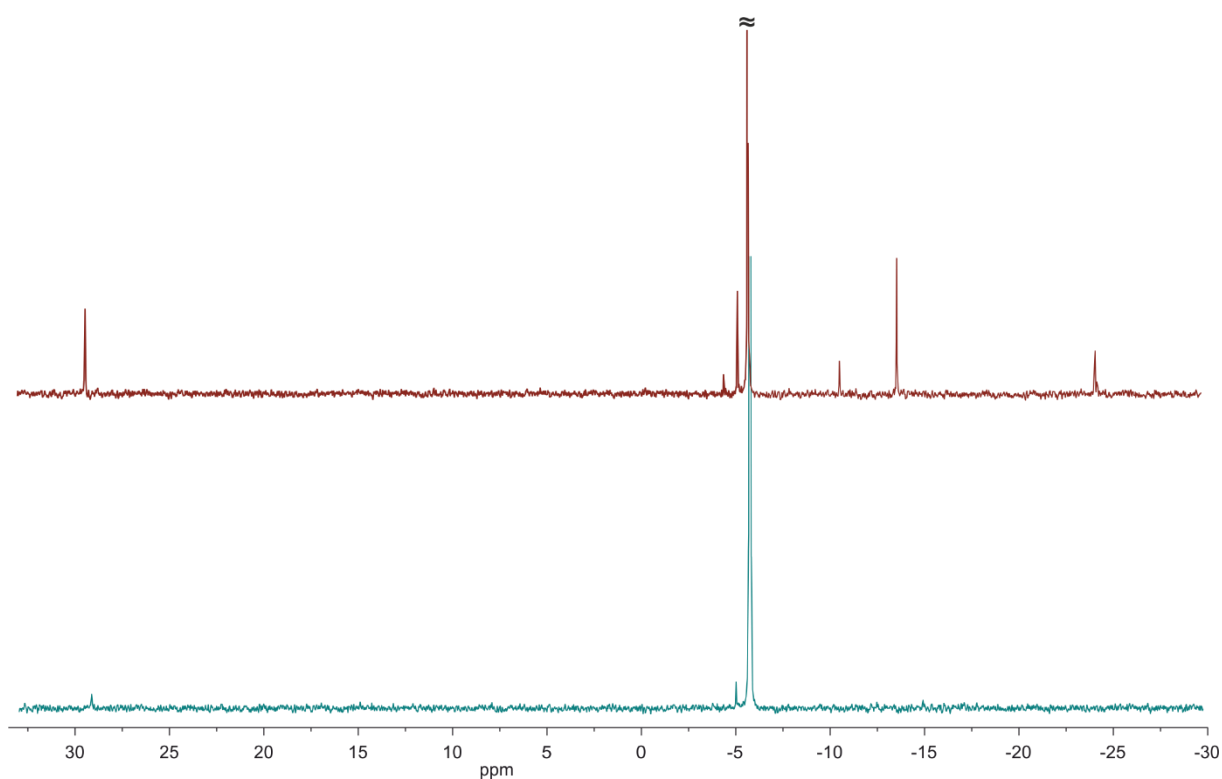
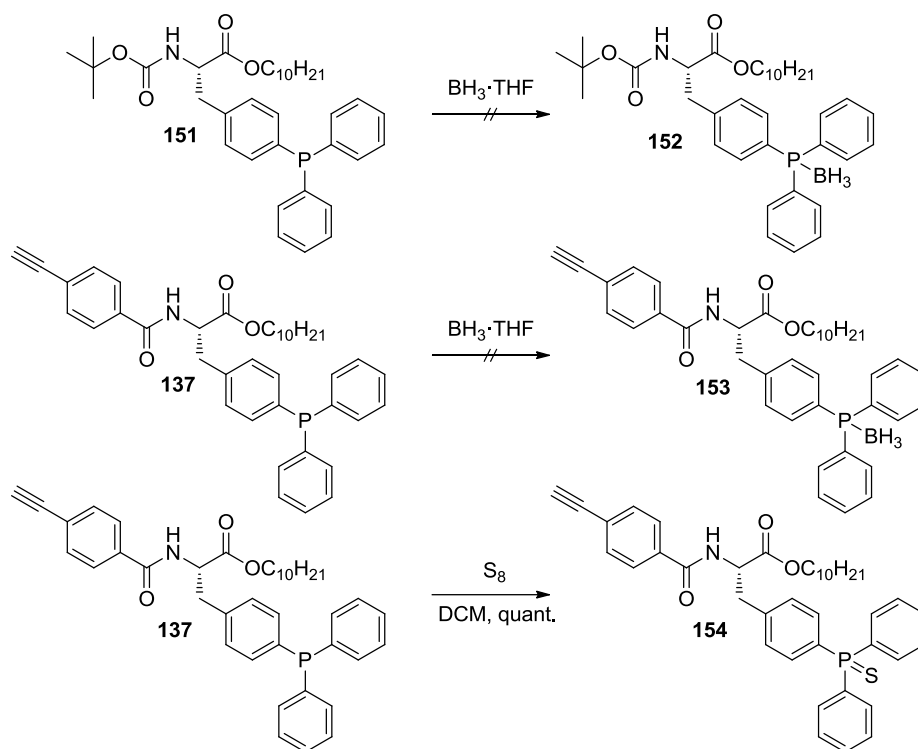


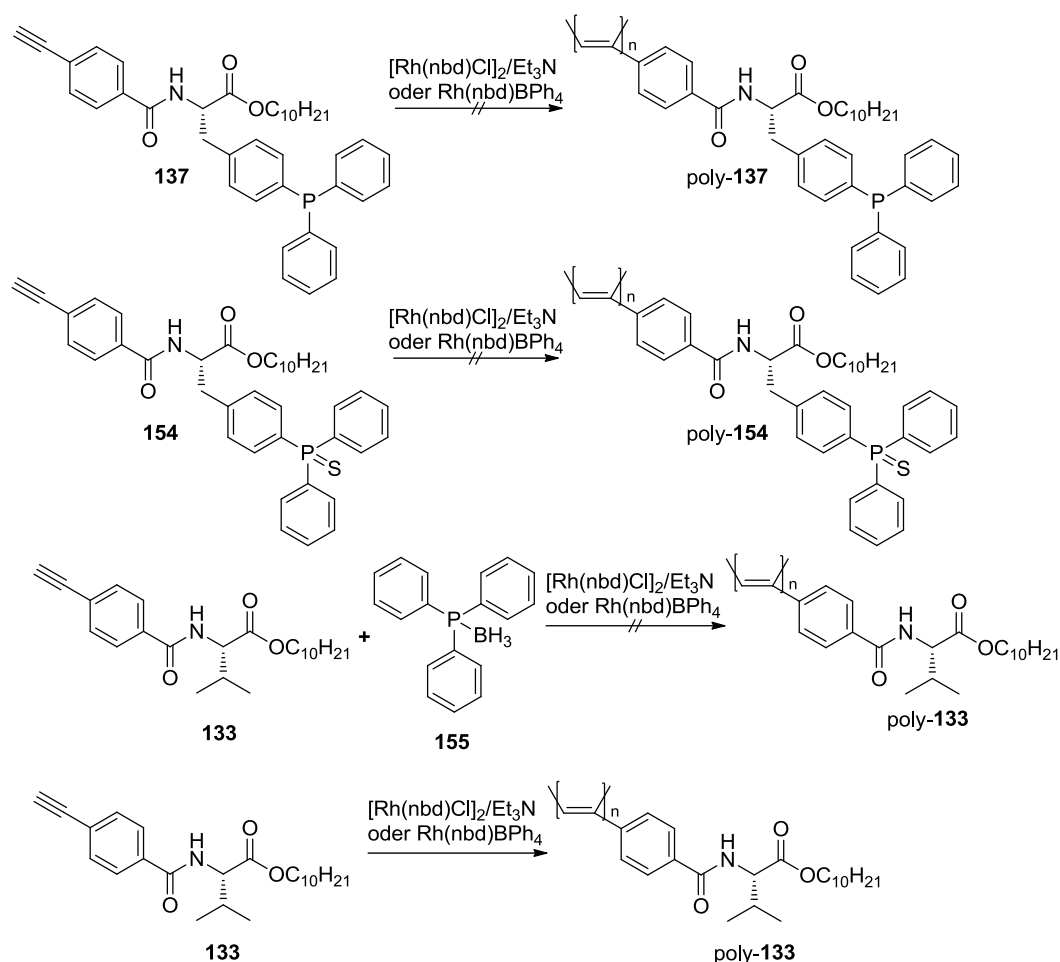
Abbildung 4.1: Vergleich der ^{31}P -NMR-Spektren (CDCl_3 , 121 MHz, 300 K) von PAPhe(PPh₂)Dec **137** (direkte Route oben, Schutzgruppen-Route unten).

Wie in Kapitel 2.2.2.3 (Schema 2.37) angesprochen, führt die Zugabe von Triphenylphosphan bei der Rhodium-katalysierten Polymerisation von Phenylacetylenen zu einer starken Minderung der Polymerisationsgeschwindigkeit bis hin zur vollständigen Inhibierung. Um diesem Problem vorzubeugen, sollten unterschiedliche Schutzgruppen für Phosphane (Kapitel 2.1, Schema 2.1) auf deren Eignung für dieses System untersucht werden. Dabei wurden die Phosphanoxide wegen ihrer harschen Entschützungsbedingungen ausgeschlossen. Die Phosphansulfide sind auch unter drastischen Bedingungen zu entschützen, wurden aber noch in Betracht gezogen. Für ideal wurden die Phosphan-Borane befunden. Deshalb sollte die phosphanylierte Vorstufe **151** bzw. das phosphanylierte Monomer **137** mit Boran geschützt werden. Jegliche Versuche zur Schätzung scheiterten, sodass entweder das Edukt zurückerhalten wurde oder ein breites Nebenproduktspektrum gebildet wurde. Lediglich die Schätzung als Sulfid war erfolgreich (Schema 4.7).



Schema 4.7: Versuche zur Schätzung der Phosphanfunktion in Monomervorläufer **151** und Monomer **137** für die bevorstehende Polymerisation.

Mit den so erhaltenen Monomeren wurden erste Polymerisationen durchgeführt. Dabei wurden die Rhodium-Katalysatoren $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2/\text{Et}_3\text{N}$ und $\text{Rh}(\text{nbd})\text{BPh}_4$ **100** eingesetzt. Die Bedingungen der Polymerisation sind der Literatur entnommen.^[168, 187] Wie erwartet lieferte PAPhe(PPh_2)Dec **137** kein Polymer. Dieser Ansatz enthielt laut NMR nur Edukt. Bei dem Sulfidgeschützten PAPhe($\text{PPh}_2=\text{S}$)Dec **154** verhielt es sich genauso. Auch hier wurde nur Edukt zurückerhalten (Schema 4.8)



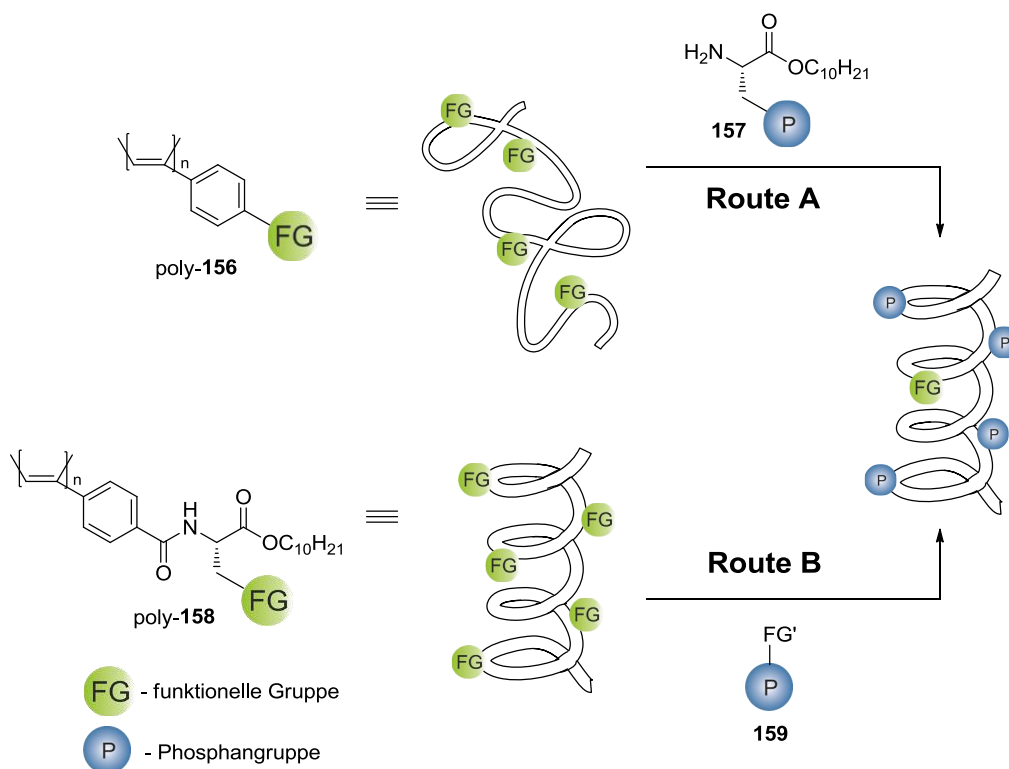
Schema 4.8: Versuche der Polymerisation verschiedener Phosphanspezies mittels $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2/\text{Et}_3\text{N}$ und $\text{Rh}(\text{nbd})\text{BPh}_4$ **100**.

Da kein Boran-geschütztes Monomer mit den gezeigten Mitteln synthetisiert werden konnte, wurde stattdessen eine Alternative geschaffen. Dafür wurde PAValDec **133** zunächst erfolgreich als Homopolymer dargestellt, um experimentelle Fehler bei der Polymerisation auszuschließen. PPAValDec poly-**133** wurde wie in der Literatur beschrieben als helikal-chirales Polymer erhalten.^[62] Auf die (chiroptischen) Eigenschaften von PPAValDec poly-**133** wird in späteren Kapiteln näher eingegangen, weil es im Verlauf dieser Arbeit vielfach Anwendung fand.

Anschließend wurde ein Polymerisationsansatz aus PAValDec **133** mit einer äquimolaren Menge Triphenylphosphan-Boran **155** durchgeführt (Schema 4.8). Auch hier fand keine Polymerisation statt. Daraus kann geschlossen werden, dass Phosphan-Borane ebenso die Polymerisation mittels $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ **99**/ Et_3N und $\text{Rh}(\text{nbd})\text{BPh}_4$ **100** inhibieren. Die direkte Polymerisation von phosphanylierten Monomeren ist mit den verwendeten Schutzgruppen und Rhodium-Katalysatoren somit nicht möglich. Eine andere Möglichkeit phosphanylierte helikal-chirale Polymere zugänglich zu machen sind die polymeranalogen Reaktionen. Diese werden im nächsten Kapitel thematisiert.

4.2 Polymeranaloge Umsetzung

Die direkte Polymerisation von phosphanylierten Monomeren war nicht erfolgreich, deshalb wurde die polymeranaloge Einführung von Phosphan-Gruppen untersucht. Zu polymeranalogen Umsetzungen existiert eine Vielzahl an Literaturbeispielen (siehe Übersichtsartikel^[188]). Um die Zielverbindungen aus der Aufgabenstellung (siehe Kapitel 3) mit Hilfe von polymeranalogen Umsetzungen synthetisieren zu können, wurden zunächst Routen zur Amid- und Esterbildung untersucht. Dabei haben sich zwei Routen hervorgetan. **Route A** beschreibt die Umsetzung eines nicht stereoregulären Polymers mit bereits phosphanylierten Aminosäure-Bausteinen. **Route B** geht von einem helikal-chiralen Polymer auf Aminosäure-Basis aus, welches funktionalisierbare Seitenketten enthält (Schema 4.9).



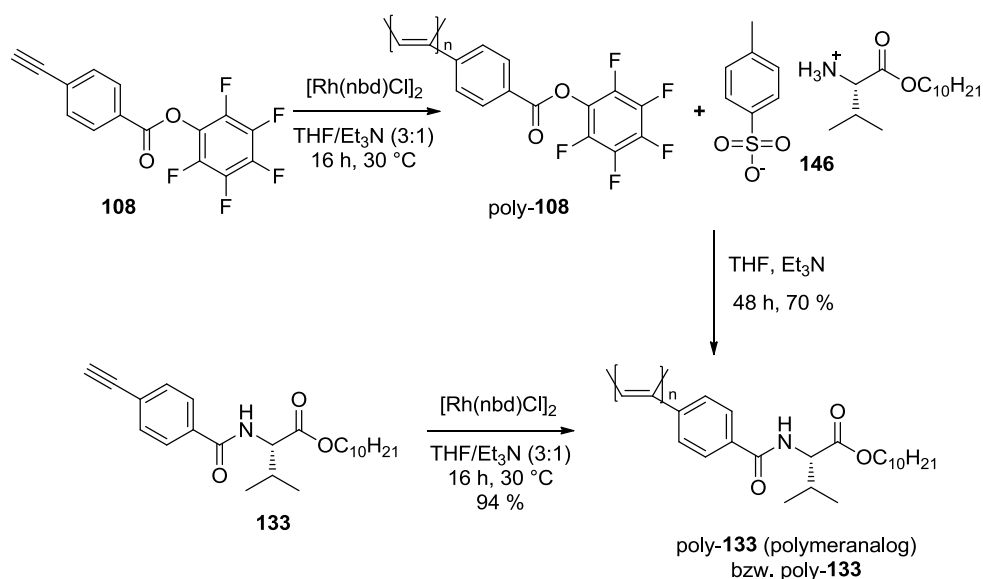
Schema 4.9: Zwei mögliche Szenarien ein phosphanyliertes, helikal-chirales Polymer über polymeranaloge Umsetzung zu synthetisieren. **Route A:** Reaktion eines nicht stereoregulären Polymers mit einem chiralen Baustein. **Route B:** Stereoreguläres Polymer mit derivatisierbarer Seitenkette. Die nicht umgesetzte funktionelle Gruppe soll schematisch die Schwierigkeit des vollständigen Umsatzes und der Reaktionskontrolle am Polymer andeuten.

4.2.1 Polymeranaloge Route A

Wie in Kapitel 2.2.2.3 (Schema 2.32) beschrieben, fand die polymeranaloge Umsetzung zur Generierung eines helikal-chiralen Poly(phenyl)acetylen bereits Anwendung in der Literatur.^[170] Diese Ergebnisse stellen die Grundlage dieses Kapitels dar. Zunächst sollte die Eignung dieses Systems für die im Arbeitskreis REGGELIN verwendeten Aminosäure-Bausteine geprüft werden. Um die Güte der erhaltenen Ergebnisse bestimmen zu können, sollte das literaturbekannte PPAValDec poly-**133** sowohl direkt als auch polymeranalog hergestellt und beide Methoden verglichen werden.

Zunächst wurden Homopolymere des Pentafluorphenol-Aktivesters **108** synthetisiert. TANG ET AL. synthetisierten Polymere mit einer Kettenlänge von maximal 50 Einheiten.^[170] In dieser Arbeit kamen jedoch Polymere mit einer Kettenlänge von 500 zum Einsatz, um die Effekte der Endgruppen möglichst gering zu halten. Hochmolekulares poly-**108** fällt während der Polymerisation aus und ist in den gängigen organischen Lösemitteln kaum löslich (Schema 4.10). Damit war weder eine Aufreinigung per Fällung, noch eine Charakterisierung des Polymers möglich.

Zur Umsetzung des schwer löslichen poly-**108** wurden über einen Zeitraum von 48 h insgesamt zwei Äquivalente des Valindecylester-Tosylats **146**, gelöst in THF und Et₃N zur Freisetzung der Aminosäure, zugegeben. Parallel dazu wurde PPAValDec **133** mit den Standardbedingungen polymerisiert (Schema 4.10).



Schema 4.10: Polymeranaloge Umsetzung gegenüber direkter Polymerisation zu poly-**133**.

Die Ansätze der direkten Polymerisation und der polymeranalogen Umsetzung zu PPAValDec poly-**133** weisen Unterschiede in verschiedenen Bereichen auf (Abbildung 4.2).

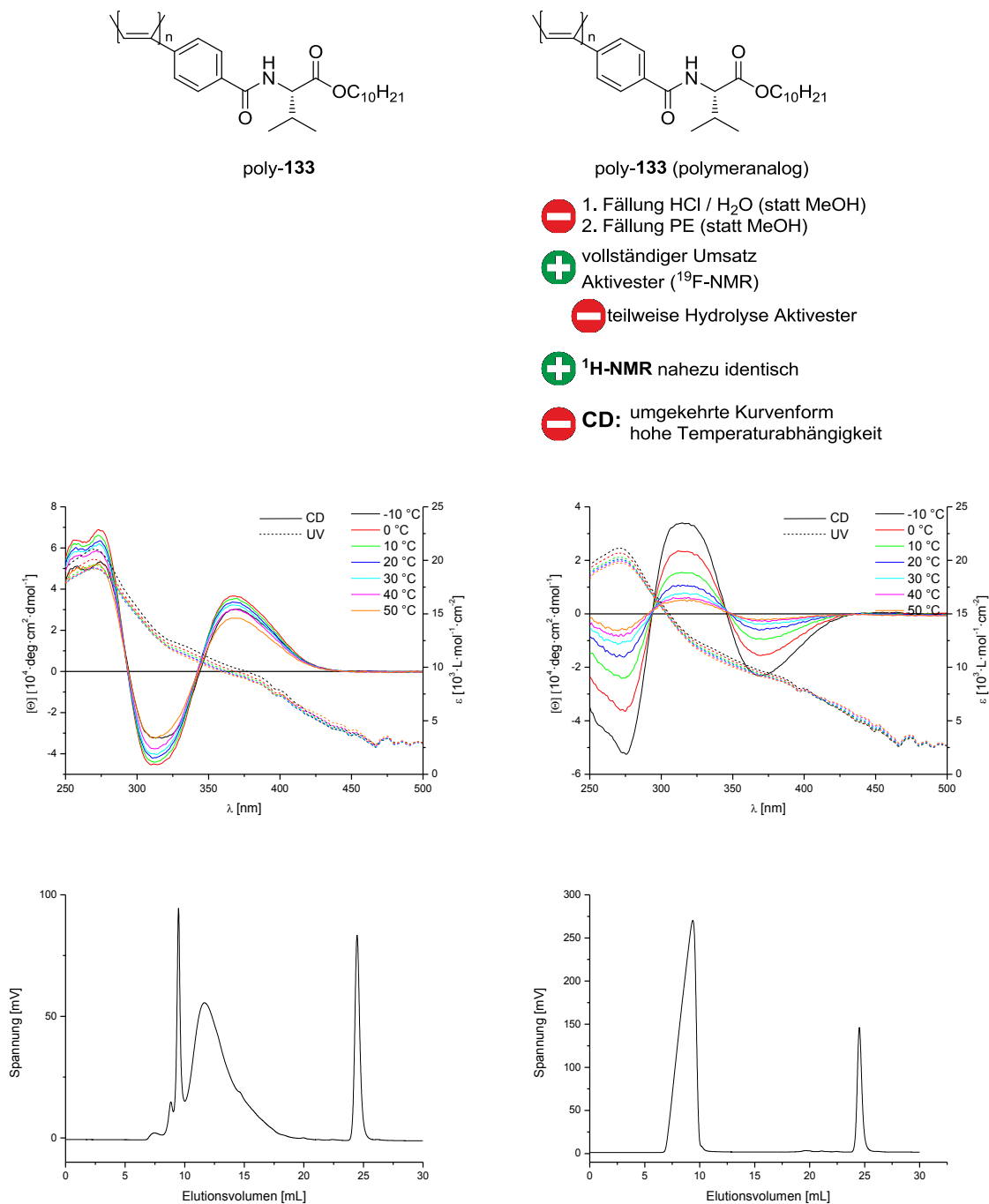


Abbildung 4.2: Vergleich von klassisch polymerisiertem poly-**133** (linke Spalte) und polymeranalogem poly-**133** (rechte Spalte). Tabellarische Ausführung der Unterschiede (oben). CD-/UV-Spektren im Vergleich (Mitte). GP-Chromatogramme im Vergleich (unten).

Während klassisch polymerisiertes poly-**133** in Methanol gefällt werden kann, löst sich poly-**133** (polymeranalog) sowohl in Methanol als auch Wasser. Erst durch Zugabe einiger Tropfen verdünnter HCl fällt Polymer aus der wässrigen Lösung aus. Das spricht dafür, dass ein

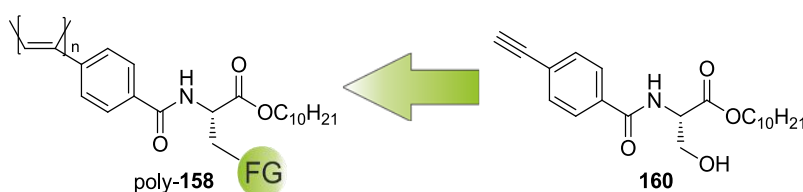
Teil der Aktivester-Gruppen nicht zum Amid umgesetzt wurde, sondern durch Wasserreste aus den verwendeten Lösemitteln unter den basischen Bedingungen (Et_3N) hydrolysiert wurden. Der vollständige Umsatz der Aktivester-Gruppen konnte nach erfolgter Fällung mittels ^{19}F -NMR bestätigt werden. Die ^1H -NMR-Spektren beider Polymere sind nahezu identisch.

Die polymeranaloge Umsetzung liefert zwar helikal-chirales Polymer, das CD-Spektrum weist jedoch auf eine andere bevorzugte Gangrichtung als beim Homopolymer hin (Abbildung 4.2). Dieses Ergebnis ist insofern verwunderlich, da beim klassischen *sergeant&soldier*-Effekt die chirale Komponente unabhängig vom Comonomer die Gangrichtung vorgibt. Somit haben Homopolymer und *sergeant&soldier*-Polymer bei Verwendung desselben chiralen Monomers dieselbe Gangrichtung. In diesem Fall weist poly-**133** (polymeranalog) die enantiomere Gangrichtung auf.

Bei der Polymerisation des Polymer-Precursors poly-**108** fällt das Polymer aus und somit ist nur wenig Reaktionskontrolle gegeben. Das spiegelt sich in den unterschiedlichen GP-Chromatogrammen wieder (Abbildung 4.2). Des Weiteren benötigt der vollständige Umsatz mehrere Äquivalente des Amin-Bausteins, was diese Route ineffizient werden lässt. Es ist zwar gelungen ein helikal-chirales Polymer aus einem nicht stereoregulären Vorläufer zu generieren, der Vergleich mit dem Standard zeigt aber die Schwächen dieser Route auf.

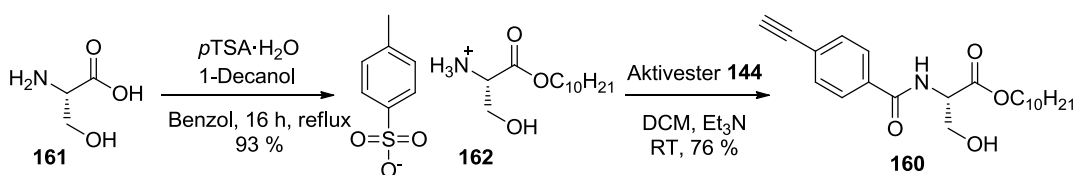
4.2.2 Polymeranaloge Route B

Die Möglichkeit ein bereits helikal-chirales Polymer mit einer Phosphan-Gruppe zu versehen, wird in diesem Kapitel diskutiert. Für dieses Vorhaben wird eine Aminosäure benötigt, die eine funktionalisierbare Seitengruppe enthält. Darunter fallen Serin, Tyrosin und Lysin als Nukleophile und Glutamat sowie Aspartat als Elektrophile. Das dafür notwendige Monomer sollte möglichst ohne Schutzgruppen synthetisier- und polymerisierbar sein. Außerdem soll zunächst die Phosphan-Gruppe im möglichst geringen Abstand zum Rückgrat installiert werden, damit ein möglichst guter Chiralitätstransfer gewährleistet ist. Damit fiel die Wahl der Aminosäure auf Serin (Schema 4.11).



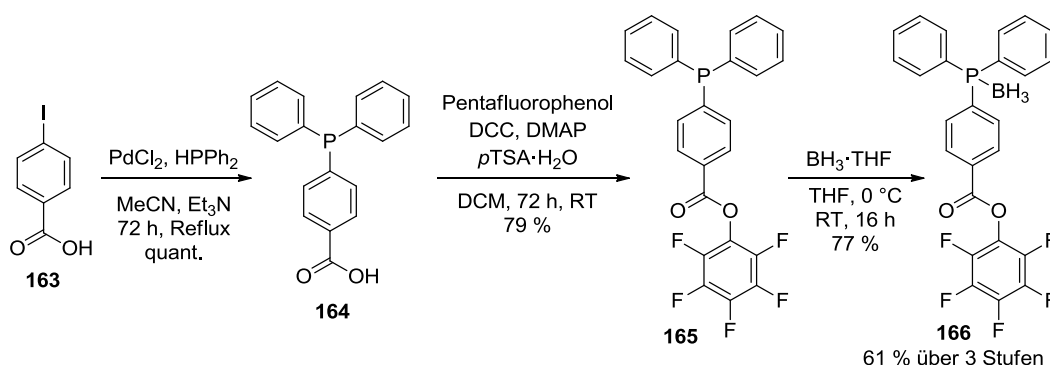
Schema 4.11: Realisierung des stereoregulären Polyacetylens poly-158 mit derivatisierbarer Seitenkette.

Die Syntheseroute aus Ester- und Amidbildung des Serin-Monomers PASerDec 160 verläuft analog der zuvor vorgestellten Monomere (Schema 4.12). Bei der FISCHER-Veresterung von (S)-Serin 161 ist die Verwendung von Benzol als Löse- und Schlepplmittel unabdingbar. Wird Toluol verwendet, ergibt das Reaktionsgemisch eine schwarze Lösung, aus der kein Produkt isolierbar ist.



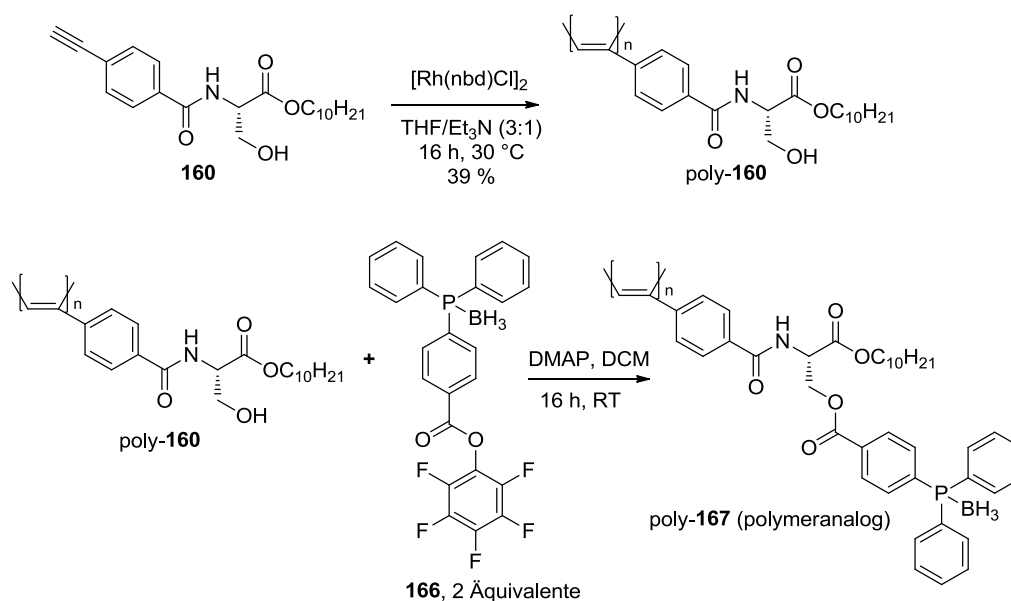
Schema 4.12: Synthese von PASerDec 160 über zwei Stufen.

Als elektrophile (phosphanylierte) Komponente wurde erneut ein Aktivester gewählt. Dabei sollten die Vorteile der Aktivester, darunter die Lagerfähigkeit und die milden Reaktionsbedingungen, ausgenutzt werden. Die Synthesesequenz startet mit der Synthese der literaturbekannten 4-Diphenylphosphinobenzoessäure.^[189] Die Bildung des Aktivesters wird analog des Acetylen-Aktivesters **108** durchgeführt.^[170] Der erhaltene phosphanylierte Aktivester **165** wird anschließend boraniert, um das Produkt **166** über 3 Stufen in 61 % Ausbeute zu erhalten (Schema 4.13). Die polymeranaloge Anbringung der Phosphan-Gruppe kann auch über den nicht-boranierten Aktivester **165** erfolgen. Es hat sich aber gezeigt, dass hier ein nicht unerheblicher Teil des Phosphans im Laufe der Aufreinigung oder Charakterisierung unter nicht Inertbedingungen oxidiert. Deshalb wurde ausschließlich der boranierte Aktivester **166** verwendet.



Schema 4.13: Synthese des Boran-geschützten Phosphan-Aktivesters **166**.

Zunächst wurde das Homopolymer PPASerDec poly-**160** synthetisiert. Durch die vorhandene Hydroxyfunktion konnte das Polymer in Methanol nicht gefällt werden, weswegen in einer Mischung von Methanol und Wasser oder Petrolether gefällt wurde. Das so erhaltene Polymer poly-**160** wurde in DCM gelöst und mit zwei Äquivalenten (bezogen auf die Wiederholungseinheiten des Polymers) des Phosphan-Aktivesters **166** zur Reaktion gebracht (Schema 4.14). Nach 16 h wurde das Polymer durch Fällung in Methanol gesammelt. Es wurde ein Massenzuwachs des Polymers von 147 % (entspricht 58 % Umsatz der Hydroxygruppen bei vollständiger Reisolierung des Polymers) beobachtet (181 % Massenzuwachs für theoretisch vollständige Reaktion).



Schema 4.14: Polymerisation von PASerDec **160** und polymeranaloge Umsetzung des erhaltenen Polymers mit Phosphan-Aktivester **166**.

Das gefällte **poly-167** (polymeranalog) enthält weder Phosphan-Aktivester **166** noch andere niedermolekulare Verbindungen. Das geht aus den ^{19}F -NMR- und ^1H -NMR-Spektren hervor. Im ^{31}P -NMR-Spektrum ist ein Signal bei 21.2 ppm vorhanden, was dem Phosphan-Boran zugeordnet werden kann (Abbildung 4.3). Somit kann bestätigt werden, dass Phosphan-Gruppen erfolgreich an das Polymer angeknüpft werden konnten. Da zu diesem Thema keine weitere Literaturpräzedenz existiert, ist Polymer **poly-167** (polymeranalog) das erste phosphanylierte Poly(phenyl)acetylen.

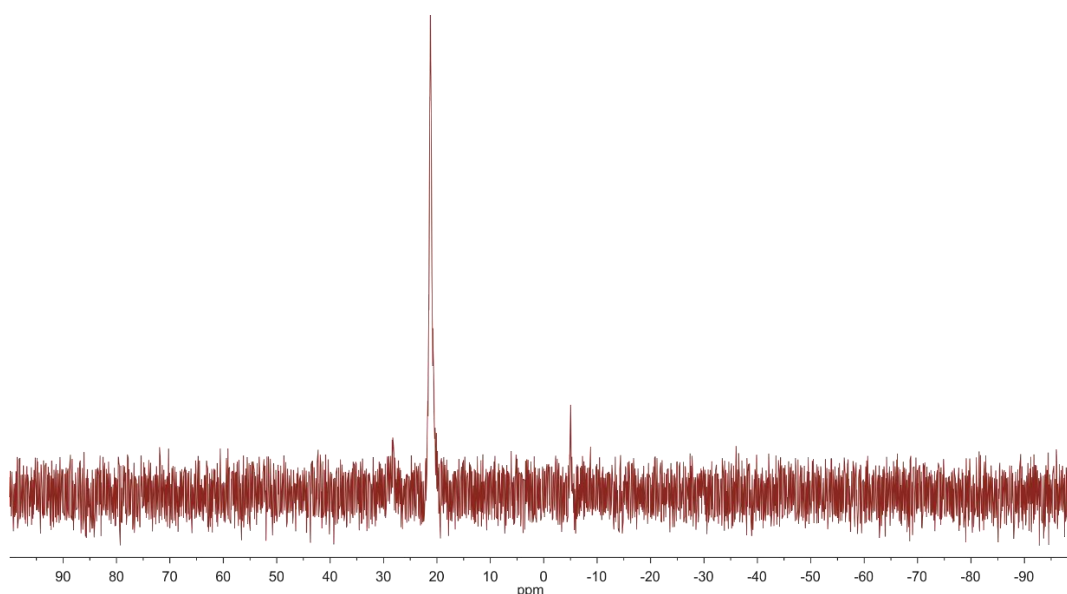


Abbildung 4.3: ^{31}P -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 121 MHz, 300 K) von **poly-167** (polymeranalog). Zu sehen ist das Signal des Phosphan-Borans (21.2 ppm) sowie ein geringer Anteil freies Phosphan (-6 ppm).

Die polymeranaloge Umsetzung wirkt sich auf das CD-Spektrum aus. Poly-**167** (polymeranalog) ist helikal-chiral, weist aber nicht mehr den für PPASerDec poly-**160** typischen temperaturabhängigen Wechsel der Helixgängigkeit auf. Aus dem GP-Chromatogramm kann kein Massenzuwachs ausgelesen werden, da sowohl poly-**160** als auch poly-**167** (polymeranalog) Massen überhalb der Ausschlussgrenze der verwendeten Säule besitzen (Abbildung 4.4).

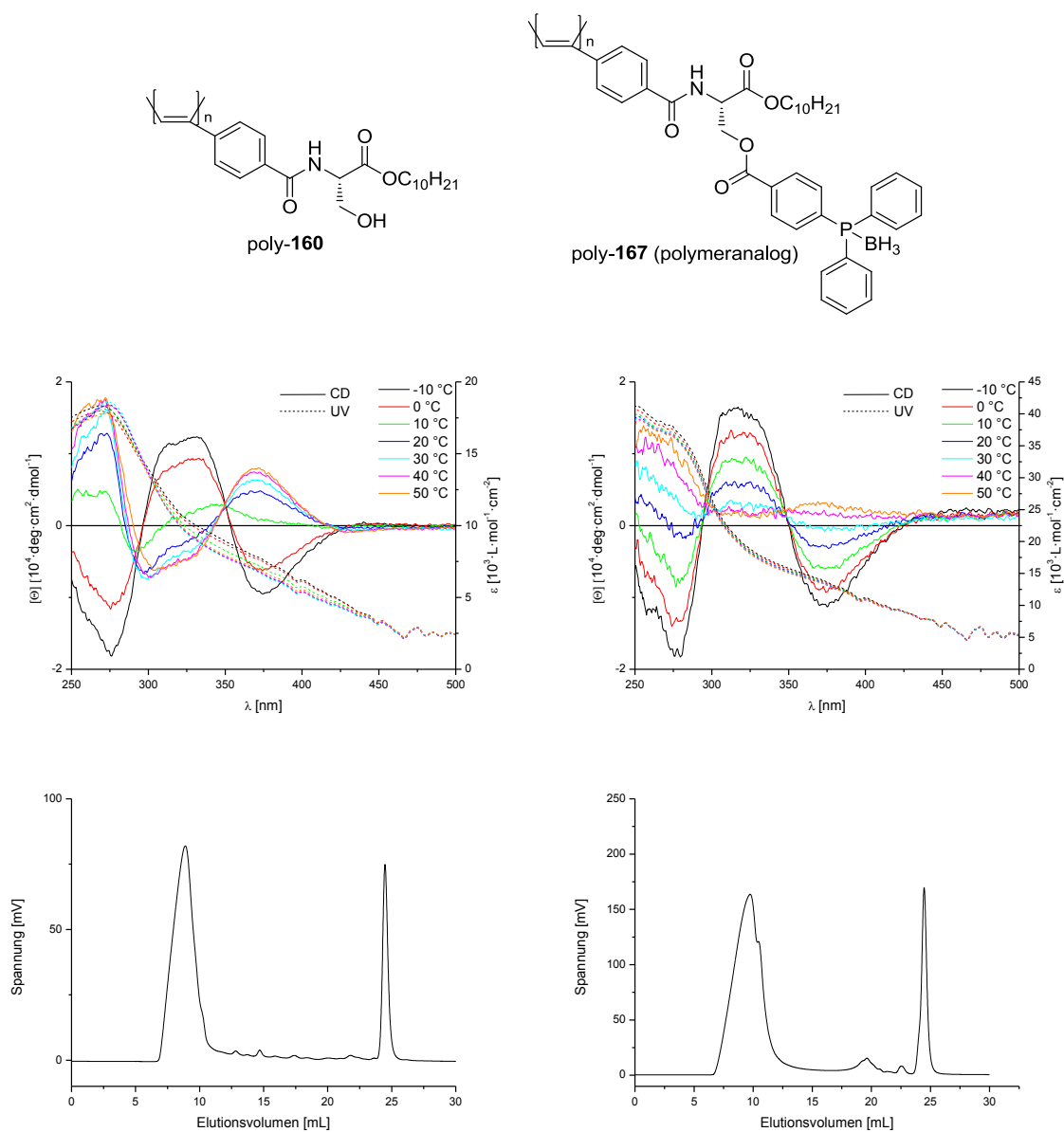
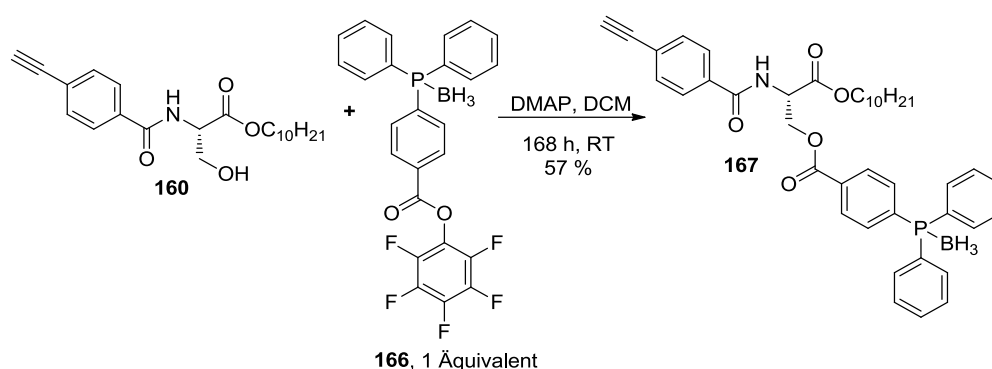


Abbildung 4.4: Vergleich der CD-/UV-Spektren (oben) und GP-Chromatogramme (unten) der beiden Polymere poly-**160** (linke Spalte) und poly-**167** (polymeranalog) (rechte Spalte).

Der Umsatz der polymeranalogen Reaktion kann im Nachhinein nur schwer bestimmt werden. Die zuverlässigste Methode ist die gravimetrische Untersuchung des isolierten Polymers. Der erfolgreiche Einbau von Phosphan-Gruppen in das Polymer konnte zwar gezeigt werden, ein vollständiger Umsatz wurde dennoch nicht erreicht.

Zum besseren Verständnis der hier gezeigten Veresterung wird die Reaktion am Monomer selbst untersucht. Damit kann der Reaktionsfortschritt nachvollzogen werden. Zunächst wird die Veresterung mit 1 Äquivalent (statt 2 Äquivalenten wie bei der polymeranalogen Umsetzung) durchgeführt (Schema 4.15).



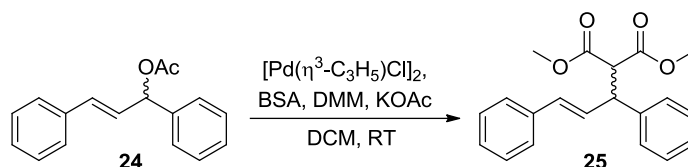
Schema 4.15: Veresterung von PASerDec **160** mit Phosphan-Aktivester **166** als monomeres Testsystem.

Bei Verwendung von 1 Äquivalent Phosphan-Aktivester **166** war die Veresterung nach 168 h nicht vollständig und die Reaktion wurde abgebrochen. Es zeigte sich aber, dass mit fortschreitender Reaktionsdauer die Bildung von Nebenprodukten, insbesondere die Entschützung der Phosphane, stark zunahm. Der nächste logische Schritt ist die Suche nach einem elektrophileren phosphanylierten Reagenz wie einen anderen Aktivester, Säurechlorid oder eine andere Kupplungsgruppe wie Isocyanate. Zu dieser Suche kam es nicht, da zeitgleich im Arbeitskreis REGGELIN von A. KREITER^[190] eine weitere literaturbekannte Polymerisationsmethode für Poly(phenyl)acetylene^[191] etabliert wurde.

Die Ergebnisse dieser Polymerisationsmethode in Verbindung mit dem bisher literaturunbekannten Vorkommen der beiden funktionellen Gruppen (Phenylacetylen und Boran-geschützte Phosphane) in einem Molekül werden in den folgenden Kapitel näher erläutert.

4.3 Einschub: Verwendete Katalysen

Im Folgenden werden die verwendeten Katalysen kurz vorgestellt. Zum einen wird die allylische Substitution von Diphenylpropylenacetat **24** mit der BSA-Methode (Bis(trimethylsilyl)acetamid) genutzt (Schema 4.16).^[192]



REAKTION-#	ADDITIV	PRODUKTBILDUNG	AUSBEUTE
1	PPh ₃	<i>racemisch</i>	96 %
2	PPAValDec	keine Reaktion	0 %
3	PPh ₃ , PPAValDec	<i>racemisch</i>	97 %

Schema 4.16: Allylische Substitution von Diphenylpropylenacetat **24** nach der BSA-Methode.^[192]

Die allylische Substitution wurde zunächst mit Triphenylphosphan als Liganden durchgeführt. Dabei wurde wie erwartet das racemische Produkt **25** erhalten (Eintrag-#1). Die Auswirkung der polymeren Grundstruktur auf die Katalyse wurde ebenso untersucht. PPAValDec poly-**133** kann nicht als alleiniger Ligand fungieren. Dementsprechend liefert diese Reaktion ohne Phosphan-Liganden keinen Umsatz (Eintrag-#2). Bei Verwendung von Triphenylphosphan und PPAValDec poly-**133** konnte zwar vollständiger Umsatz erreicht werden, das Produkt wurde dennoch racemisch gebildet.

Für die im Folgenden stattfindenden Katalysen mit polymeren Liganden bedeutet das, dass die Katalyse nur ablaufen kann, wenn (entschütztes) Phosphan im Polymer enthalten und zugänglich ist. Zudem können alle erzielten Enantioselektivitäten direkt auf die chirale Umgebung des Phosphans zurückgeführt werden. Eine eventuelle Hintergrundreaktion durch das Polymerrückgrat läuft demnach nicht ab.

Die Bestimmung des Enantiomerenüberschusses von Produkt **25** erfolgt aus dem ^1H -NMR-Spektrum mit dem chiralen Shift-Reagenz $\text{Eu}(\text{hfc})_3$. Die ^1H -NMR-Spektren von racemischen **25** und der Shiftprobe mit $\text{Eu}(\text{hfc})_3$ sind in Abbildung 4.5 gezeigt.

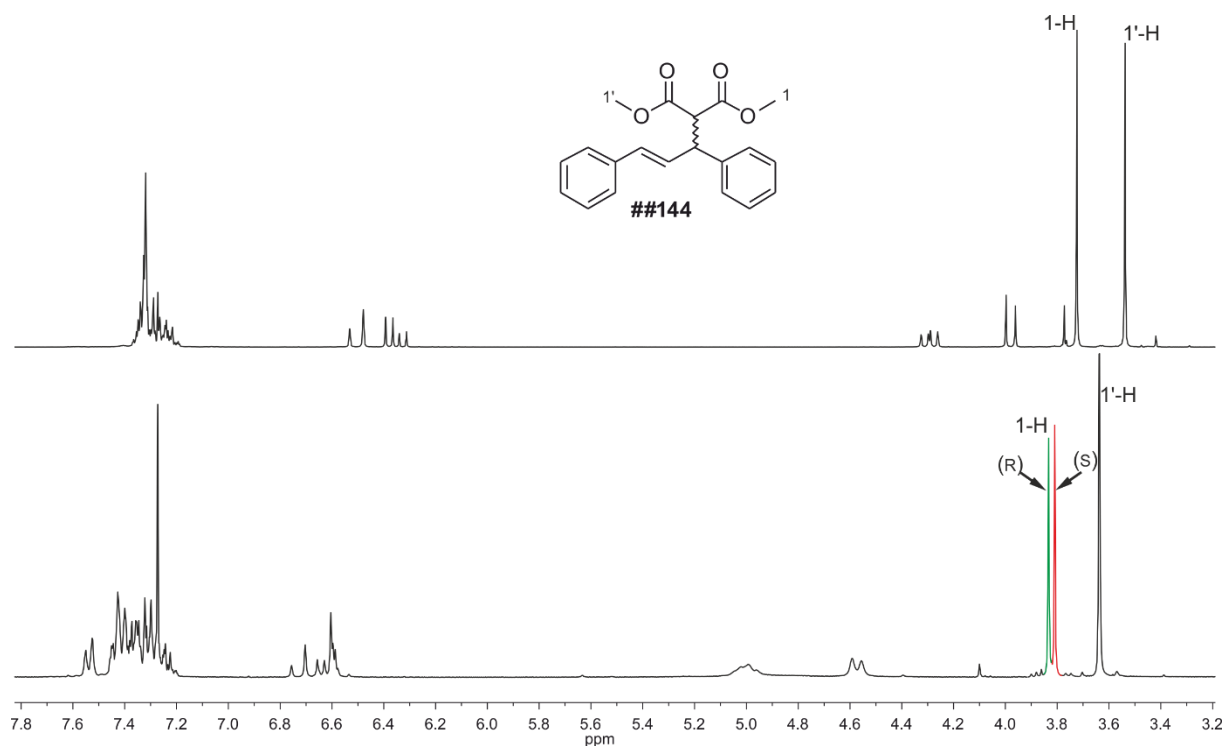
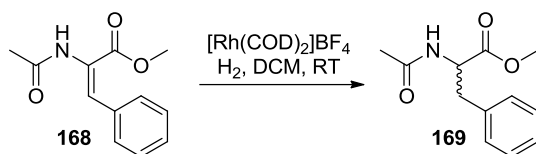


Abbildung 4.5: ^1H -NMR-Spektren (CDCl₃, 300 MHz, 300 K) von Produkt **25** (oben) und Produkt **25** mit 10 mol% chiralem Shift-Reagenz $\text{Eu}(\text{hfc})_3$. Zuordnung der Signale zu der Absolutkonfiguration aus der Literatur entnommen.^[78]

Die zweite in dieser Arbeit verwendete Katalyse ist die asymmetrische Hydrierung von Acetamidozimtsäuremethylester **168** zum Phenylalanin-Derivat **169** (Schema 4.17).



REAKTION-#	ADDITIV	PRODUKTBILDUNG	AUSBEUTE
1	PPh ₃	<i>racemisch</i>	93 %
2	PPAValDec	keine Reaktion	0 %
3	PPh ₃ , PPAValDec	<i>racemisch</i>	90 %

Schema 4.17: Asymmetrische Hydrierung von Acetamidozimtsäuremethylester **168** zu Phenylalanin-Derivat **169**.

Auch bei der asymmetrischen Hydrierung gelten die Erkenntnisse, die bei der allylischen Substitution schon erwähnt wurden (Eintrag-#1-3). Die Bestimmung des Enantiomerenüberschusses erfolgt über chirale HPLC mit der Säule Chiralcel® OD-H. Die Zuordnung der Enantiomere erfolgt über Abgleich mit der Literatur ((R)- wird vor (s)-**169** eluiert).^[193] Das HPL-Chromatogramm von racemischen **169** ist in Abbildung 4.6 gezeigt.

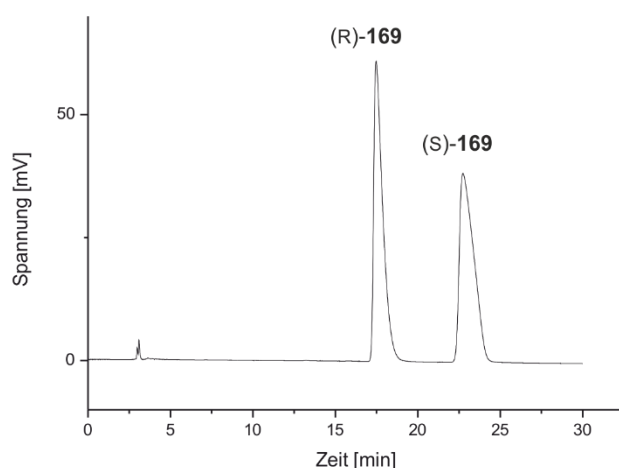


Abbildung 4.6: HPL-Chromatogramm von racemischen **169** mittels chiraler Säule Chiralcel® OD-H.

Da die Poly(phenyl)acetylene ein Polyenrückgrat besitzen, sind sie theoretisch anfällig gegenüber Hydrierungen. Deshalb wurde PPAValDec **133** den Hydrierbedingungen (1 atm H₂, [Rh(COD)₂]BF₄, 16 h) ausgesetzt. Bei (teilweiser) Hydrierung des Rückgrats ist ein Verlust der helikalen Überstruktur zu erwarten. Die erhaltenen GP-Chromatogramme und CD-Spektren des reisolierten Polymers zeigen, dass keine nachweisbare Hydrierung stattfand (Abbildung 4.7).

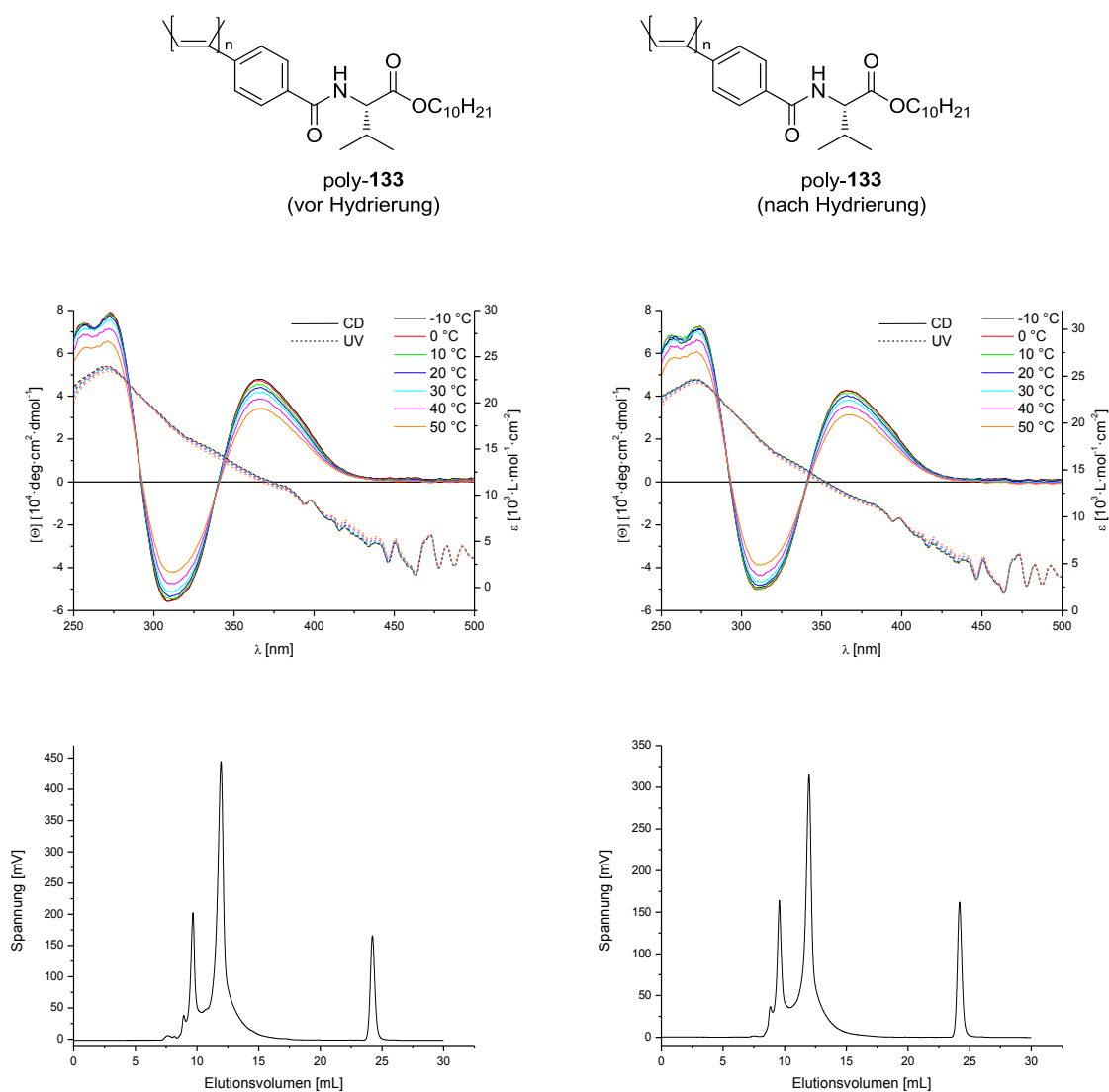
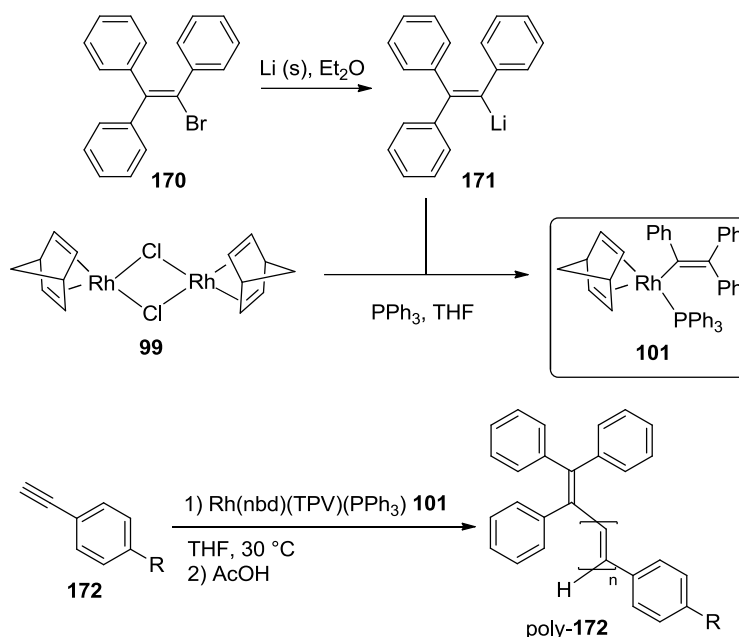


Abbildung 4.7: Vergleich der CD-/UV-Spektren (oben) und GP-Chromatogramme (unten) des Polymers PPAValDec poly-**133** vor der Hydrierung (linke Spalte) und nach der Hydrierung (rechte Spalte).

Vorgriff: DABCO inhibiert beide in diesem Kapitel gezeigten Katalysen. Deshalb muss nach der polymeranalogen Entschützung DABCO durch anschließende Fällung entfernt werden!

4.4 Direkte Polymerisation phosphanylierter Monomere durch Rh(nbd)(TPV)(PPh₃)

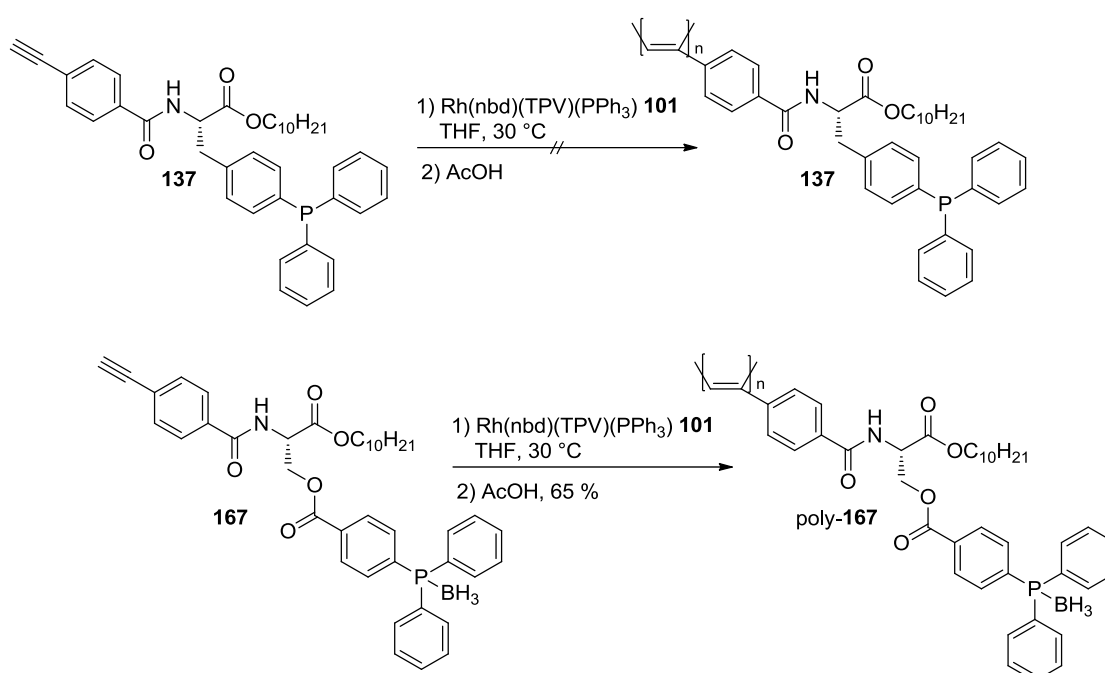
MASUDA ET AL.^[191] haben die lebende Polymerisation von Phenylacetylenen mittels Rhodium-Katalysator **101** beschrieben. Zur Herstellung dieses Katalysators wird Triphenylvinylbromid **170** durch elementares Lithium zur lithiierten Spezies **171** umgesetzt. Dieser anionische Ligand **171** und Triphenylphosphan werden anschließend mit [Rh(nbd)Cl]₂ **99** umgesetzt, um den Katalysator **101** zu erhalten (siehe auch Dissertation A. KREITER^[190]). Bei der Polymerisation wird die Triphenylvinyl-Gruppe als Kopfgruppe eingebaut. Die lebende Polymerisation kann durch Essigsäure abgebrochen, wobei die Polymerkette H-terminiert wird (Schema 4.18). Dieser Katalysator wird in allen folgenden Polymerisationen eingesetzt. Auf die Darstellung dessen Synthese wird im Folgenden verzichtet.



Schema 4.18: Darstellung des Polymerisationskatalysators **101** und dessen Anwendung in der Polymerisation von Phenylacetylenen **172**.

4.4.1 Serin-Derivate (all-in-one Polymere)

Die in Schema 4.18 gezeigte Polymerisationsmethode wurde auf die zu diesem Zeitpunkt vorhandenen und bereits vorgestellten Monomere angewandt. Das zuerst synthetisierte PAPhe(PPh₂)Dec **137** konnte mittels Rh(nbd)(TPV)(PPh₃) **101** nicht polymerisiert werden. Das erste erfolgreich synthetisierte Boran-geschützte, phosphanylierte Monomer PASer(PPh₃-BH₃)Dec **167** wurde mit einer Ausbeute von 65 % erfolgreich polymerisiert (Schema 4.19). Somit ist poly-**167** das erste Beispiel für direkt polymerisierte, (geschützte) phosphanylierte Poly(phenyl)acetylene.



Schema 4.19: Erstmalige Verwendung von Rh(nbd)(TPV)(PPh₃) **101** für die Polymerisation der bereits dargestellten phosphanylierten Monomere (**137** und **167**).

Aus dem ³¹P-NMR-Spektrum (Abbildung 4.9) von poly-**167** geht hervor, dass das Phosphan-Boran nach Polymerisation und Fällung bis auf einen geringen Anteil immer noch intakt ist. Das GP-Chromatogramm bestätigt das Vorhandensein eines Polymers. Hier liegt die ermittelte Polymergröße über der Ausschlussgrenze der verwendeten Säule. Das CD-Spektrum von poly-**167** zeigt einen ausgeprägten COTTON-Effekt, der in Abhängigkeit der Temperatur abnimmt (Abbildung 4.8).

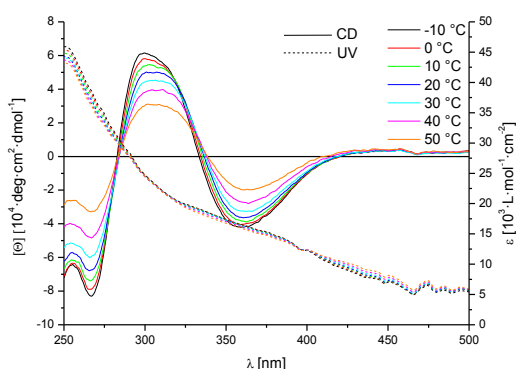
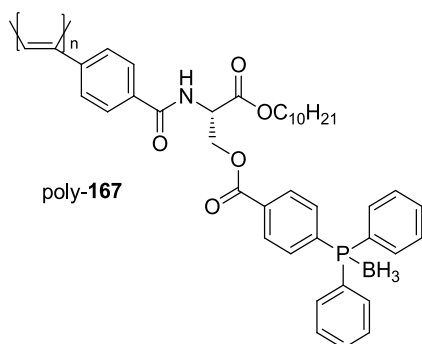
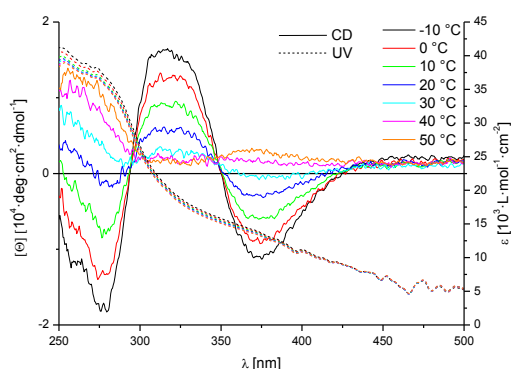
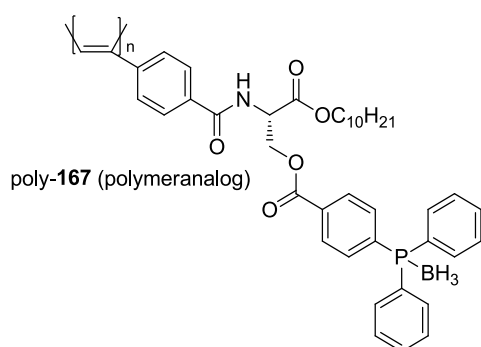
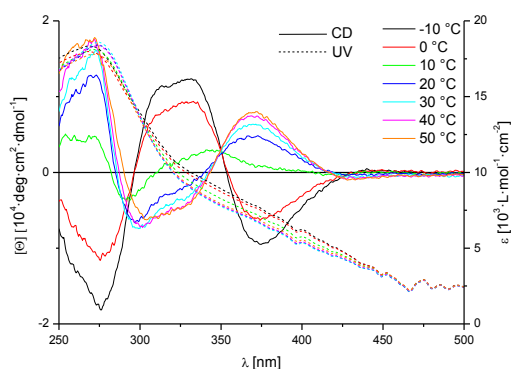
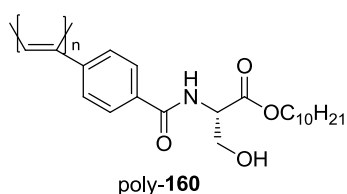


Abbildung 4.8: Vergleich der CD-/UV-Spektren der Polymere poly-**160** (oben) und poly-**167** (polymeranalog) (Mitte) sowie poly-**167** (unten).

Nachdem die helikale Chiralität von poly-**167** durch CD-Spektren belegt werden konnte, sollte das Polymer nun für die asymmetrische Synthese nutzbar gemacht werden. Der nächstfolgende Schritt ist somit die polymeranaloge Entschützung mit anschließender Komplexierung des freien Phosphans an ein Übergangsmetall (siehe Kapitel 4.3). Die in der Literatur bevorzugte Methode zur Entschützung von Phosphan-Boranen ist die Umkomplexierung des Borans an Amine, vorzugsweise an chelatisierende Amine wie DABCO.^[53] Dazu wurde PPASer(PPh₃-BH₃)Dec poly-**167** in Toluol gelöst, mit DABCO versetzt und der Umsatz mittels ¹H- und ³¹P-NMR-Spektroskopie verfolgt. Neben der gewünschten Abnahme des Phosphan-Borans (21 ppm) konnte die Entstehung von freiem Phosphan (-5 ppm) bzw. von Phosphanoxid (28 ppm) aus dem freien Phosphan, durch die nicht inerten Bedingungen während der Spektroskopie, verfolgt werden. Parallel zur Entschützung entstanden neben den verbreiterten Signalen des phosphanylierten Polymers auch schärfere Signale bei den entsprechenden Verschiebungen für Phosphan-Boran, freies Phosphan und Phosphan-Oxid im ³¹P-NMR-Spektrum (Abbildung 4.9). Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte niedermolekulare Verbindungen im Bereich der Aromaten auf.

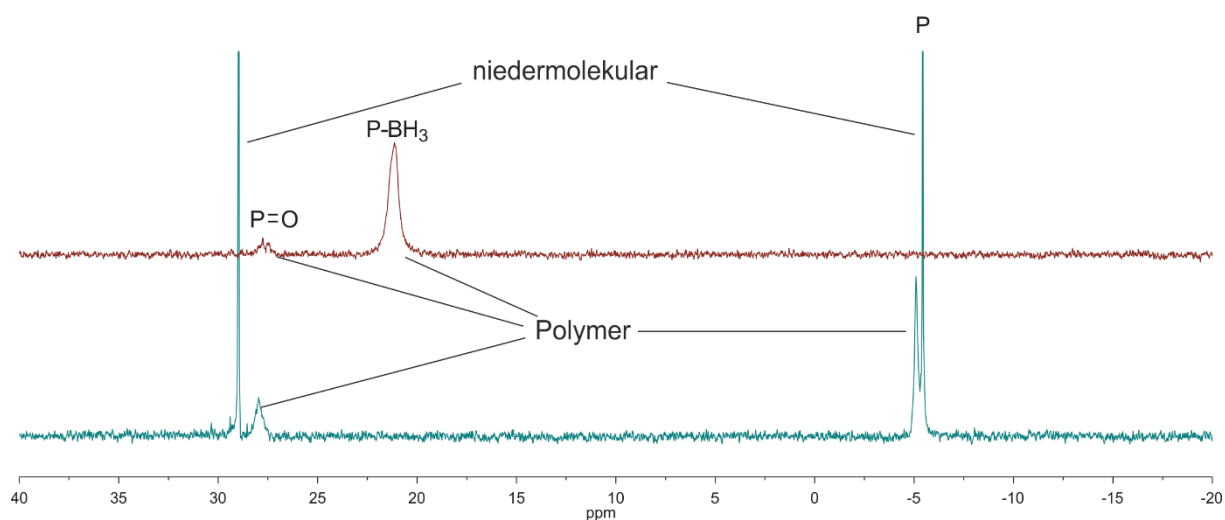
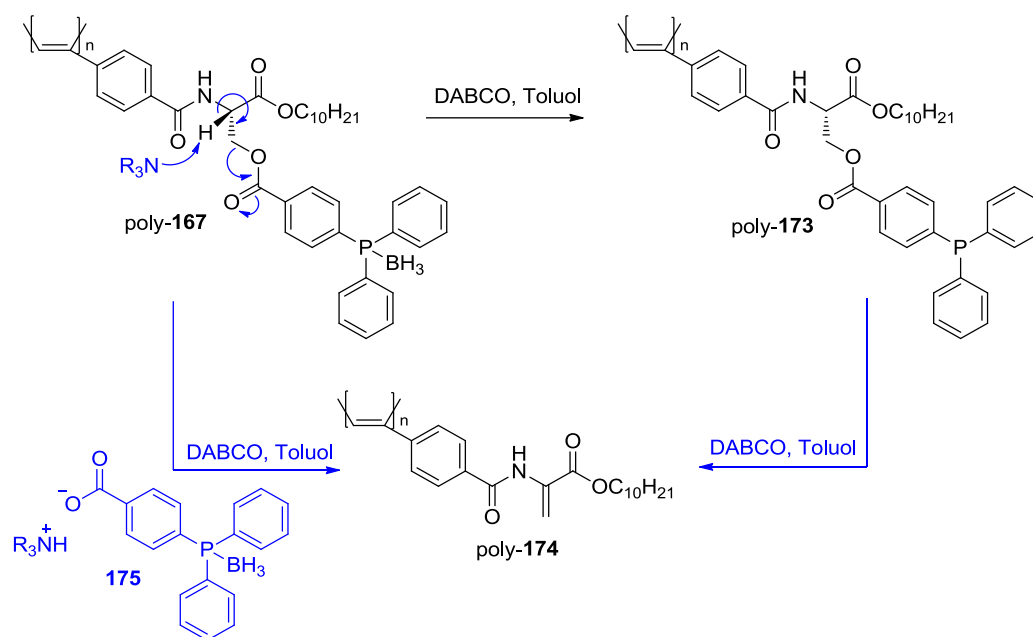


Abbildung 4.9: ³¹P-NMR-Spektrum (CDCl₃, 121 MHz, 300 K) von poly-**167** (oben) und der Rohmischung der Entschützung mittels DABCO (unten). Während der Entschützung entstehen niedermolekulare Verbindungen, was auf Eliminierung hindeutet.

Die Ergebnisse der NMR-Spektroskopie weisen auf eine Abspaltung von niedermolekularen aromatischen Verbindungen im Verlauf der Entschützung hin. Ein Blick auf die Struktur von poly-**167** und den verwendeten Bedingung kann diesen Sachverhalt aufklären. Mit der Veresterung der Hydroxy-Gruppe von **167** wurde eine gute Abgangsgruppe (Diphenylphosphino-Benzoat **175**) in direkter Nachbarschaft des (aciden) α -Protons des Aminosäurederivats geschaffen. Die basischen Bedingungen (DABCO) der Entschützung führen somit zu einer (teilweisen) Eliminierung und Freisetzung des Phosphans (Schema 4.20).



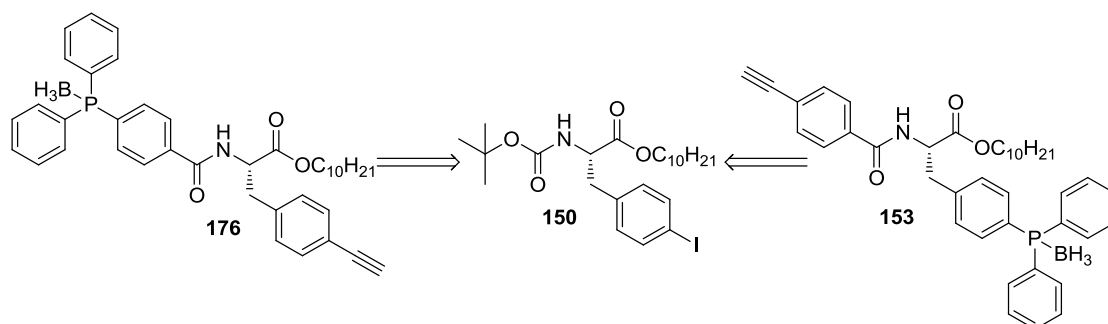
Schema 4.20: Entschützung von poly-**167** mit DABCO. Als Nebenreaktion tritt dabei die Eliminierung des Diphenylphosphinobenzoats **175** auf, was zur Bildung des Dehydroalanin-Derivats **174** führt.

Die Nebenreaktion der Eliminierung treten bereits zu Beginn der Entschützung auf. Bei vollständiger Entschützung ist ein nicht unbedeutender Teil der Wiederholungseinheiten eliminiert worden. Somit entsteht ein uneinheitlicher Polymerstrang, was zu einer uneinheitlichen Makroumgebung führt. Das ist für den späteren Einsatz als asymmetrischer Ligand stark hinderlich. Deshalb wurde nach alternativen Entschützungsbedingungen gesucht. Triethylamin erwies sich als wesentlich milderes Entschützungsreagenz als DABCO. Dafür wurden für eine vollständige Entschützung weit mehr Äquivalente und längere Reaktionszeiten benötigt, was wiederum die Eliminierung förderte. Eine weitere literaturbekannte Methode zur Umsetzung von Phosphan-Boranen direkt zum Phosphan-Palladium Komplex mittels $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ lieferte nicht den gewünschten Erfolg. Stattdessen fiel Palladium(0) aus.^[194] Eine weitere Methode wäre die Entschützung mittels Alkoholen bei erhöhten Temperaturen (siehe Kapitel 2.1). Dabei würde das Rückgrat aber irreversibel geschädigt werden, weshalb dieser Ansatz nicht weiter verfolgt wurde.

In diesem Unterkapitel wurde die erstmalige direkte Polymerisation von Boran-geschützten phosphanylierten Phenylacetylenen zu helikal-chiralen Polymeren beschrieben. Die dafür ausgewählte Monomerstruktur ist jedoch nicht mit den nötigen Entschützungsbedingungen kompatibel. Im Folgenden wird die Synthese und Polymerisation weiterer phosphanylierter Monomere auf Aminosäurebasis (all-in-one Polymere) beschrieben.

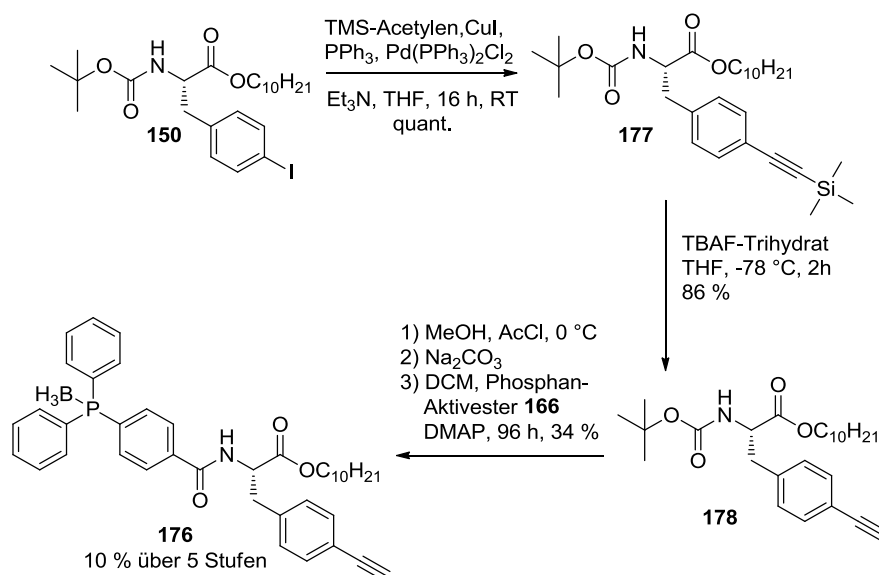
4.4.2 Phenylalanin-Derivate (all-in-one Polymere)

Auf Basis von (Iod)-Phenylalanin können die beiden isomeren Monomere **176** und **153** formuliert werden (Schema 4.21). Dabei beschreibt **176** die Anbringung der Phosphan-Gruppe über die Aminogruppe der Aminosäure. Das Phenylacetylen befindet sich hierbei in der Seitenkette. Die dafür notwendige SONOGASHIRA-Kupplung von Iodphenylalanin-Derivaten ist literaturbekannt.^[195] Das Monomer **153** ist die boranierte Version des bereits mehrfach gezeigten PAPhe(PPh₂)Dec **137**.



Schema 4.21: Mögliche phosphanylierte Monomere auf Basis des Iodphenylalanin-Derivats **150**.

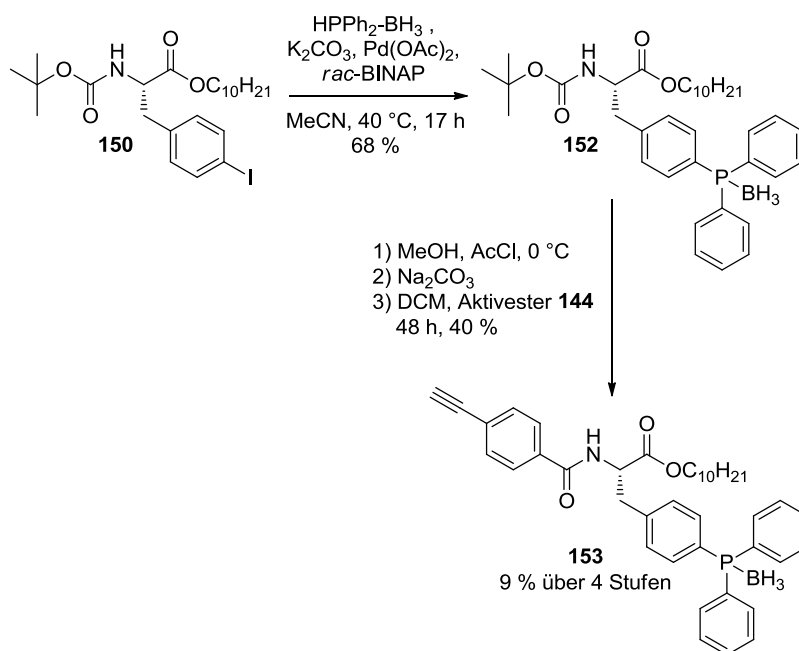
Die Synthese von Monomer **176** erfolgte über die SONOGASHIRA-Reaktion von BocPhe(I)Dec **150** mit TMS-Acetylen und anschließender Entschützung zum terminalen Acetylen **178** (Schema 4.22).



Schema 4.22: Synthese des Monomers **176** über eine SONOGASHIRA-Reaktion, Boc-Entschützung mittels methanolischer HCl und Amidbildung mit Phosphan-Aktivester **166**.

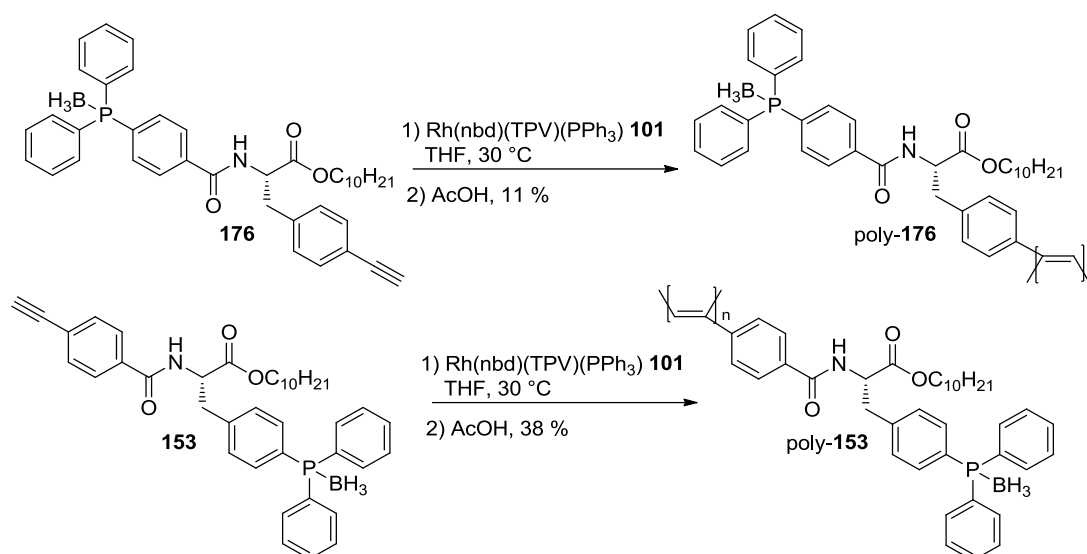
Die Entfernung der Boc-Schutzgruppe in **178** mit Trifluoressigsäure war nicht erfolgreich. Das ^1H -NMR-Spektrum des Rohprodukts zeigte eine Vielzahl an aromatischen Verbindungen. Der gewünschte 1,4-substituierte Aromat konnte aus diesem Gemisch nicht isoliert werden. Erst der Einsatz von methanolischer HCl erlaubte die quantitative Entschützung von **178**. Die anschließende Amidbildung mit Phosphan-Aktivester **166** lieferte das Produkt **176** über insgesamt 5 Stufen (ausgehend von (S)-Iodphenylalanin **140**) in 10 % Ausbeute (Schema 4.22).

Da die nachträgliche Boranierung der phosphanylierten Verbindungen **151** und **137** (Schema 4.7) nicht erfolgreich waren, musste eine andere Route entwickelt werden. Die Synthese von PAPhe(PPh₂-BH₃)Dec **153** bedarf eines anderen Kupplungsprotokolls als zuvor. Die von KRAATZ^[183] verwendeten Bedingungen (siehe Schema 4.6) sind durch die Verwendung von Triethylamin als Base nicht mit Phosphan-Boranen kompatibel. Es existieren einige Kupplungsprotokolle von Iodaromaten mit Diphenylphosphan-Boran, deren Kompatibilität mit der Aminosäure-Struktur ist aber nicht dokumentiert. Die Reaktionsbedingungen von GAUMONT ET AL.^[196] konnten erfolgreich auf dieses System übertragen werden. Das Produkt **152** wurde als optisch aktive Substanz erhalten. Anschließende Entschützung mit methanolischer HCl und Amidbildung mit Aktivester **144** lieferte PAPhe(PPh₂-BH₃)Dec **153**. Die Synthesesequenz liefert das Produkt ausgehend von (S)-Iodphenylalanin **140** über 4 Stufen in 9 % Ausbeute (Schema 4.23).



Schema 4.23: Synthese von PAPhe(PPh₂-BH₃)Dec **153** mit den Kupplungsbedingungen von GAUMONT^[196] für Diphenylphosphan-Boran mit Arylhalogeniden.

Die Polymerisation von **176** und **153** lieferte zwar Polymer, jedoch nur in 11 % bzw. 38 % Ausbeute (Schema 4.24). Die Untersuchung des Überstands der Fällung zeigte, dass das meiste Monomer nicht abreagiert ist.



Schema 4.24: Polymerisation der beiden auf Phenylalanin-basierenden Monomere **176** und **153**.

Die GPC-Daten von poly-**176** und poly-**153** bestätigen eindeutig das Vorhandensein von Polymer (siehe Abbildung 4.10). Die Untersuchung der chiroptischen Eigenschaften mittels CD-Spektroskopie zeigte, dass weder bei poly-**176** noch poly-**153** ein helikal-chirales Rückgrat ausgebildet wurde (Abbildung 4.10), trotz der optischen Aktivität der Monomere. Ob Monomere wie **176** mit der polymerisierbaren Phenylacetylen-Einheit in der Seitenkette überhaupt helikal-chirale Polymere ausbilden können, ist fraglich. Deren Derivate sind zwar literaturbekannt, wurden aber noch nicht polymerisiert und auf deren chiroptische Eigenschaften untersucht.

Der strukturelle Unterschied zwischen poly-**167**, welches eine helikale Überstruktur besitzt, und poly-**153** ist eine Esterfunktion. Daher liegt die Vermutung nahe, dass die sterisch anspruchsvolle Phosphan-Gruppe bei poly-**153** zu nah am Rückgrat liegt und somit die Ausbildung der geordneten helikalen Struktur im Homopolymer stört.

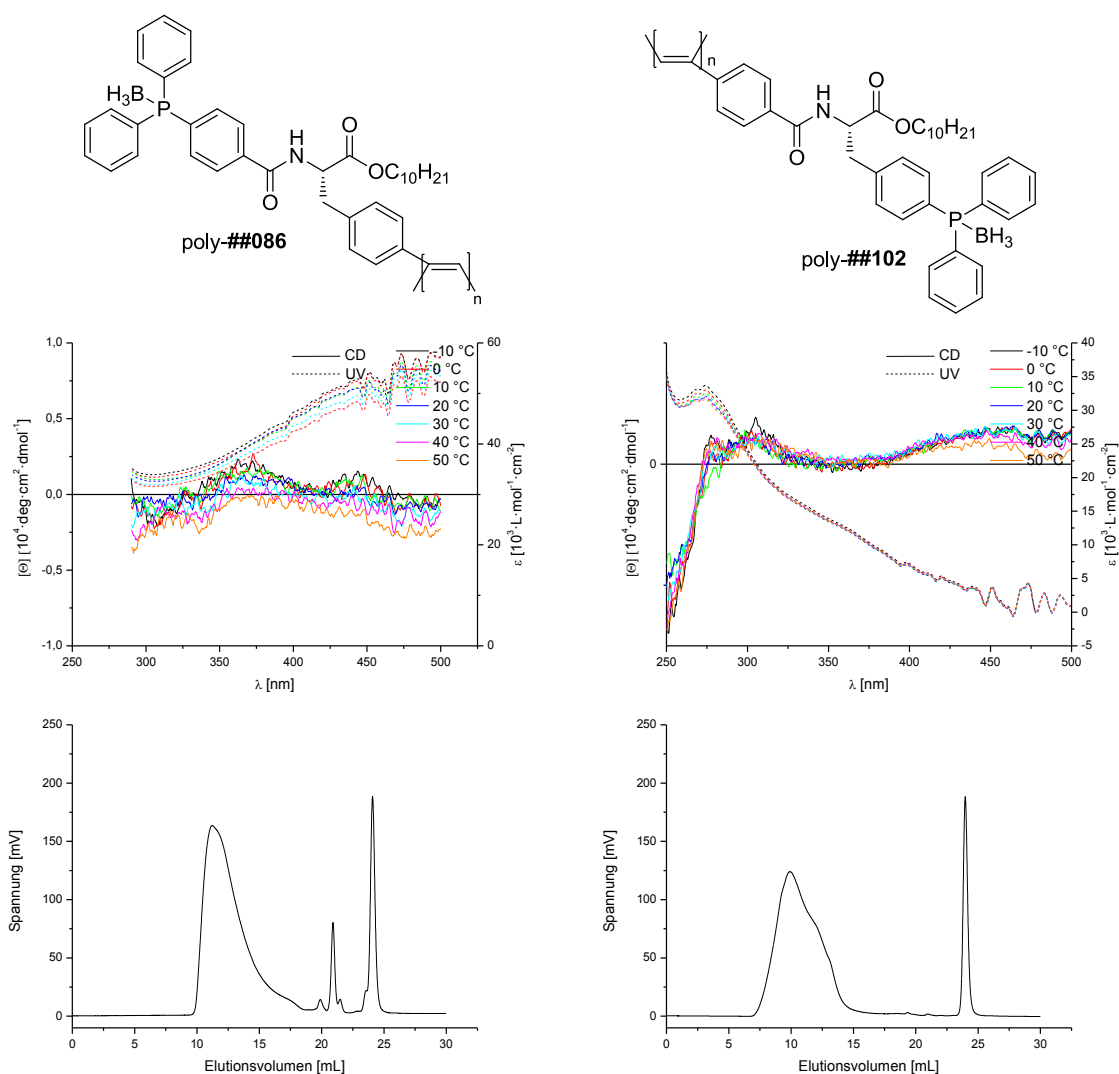


Abbildung 4.10: Darstellung der CD-/UV-Spektren (oben) und GP-Chromatogramme (unten) der beiden Polymere poly-176 (linke Spalte) und poly-153 (rechte Spalte).

Die Monomere 176 und 153 konnten erfolgreich synthetisiert und auch polymerisiert werden. Die daraus entstandenen Polymere besitzen jedoch kein helikal-chirales Rückgrat. Deshalb werden in den folgenden Kapiteln weitere Aminosäure-basierte Monomere untersucht, um die konstitutionelle Breite von geeigneten Monomeren ermitteln zu können.

4.4.3 Valin-Derivate (all-in-one Polymere)

Die konzeptionelle Umsetzung des phosphanylierten Monomers **135** (vergl. Schema 3.1 Kapitel 3) führte zum Benzylester **179** (Abbildung 4.11).

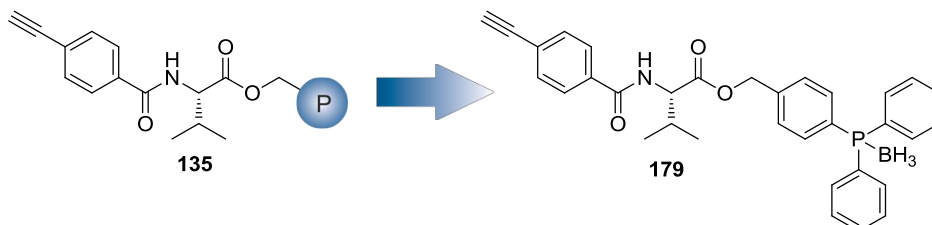
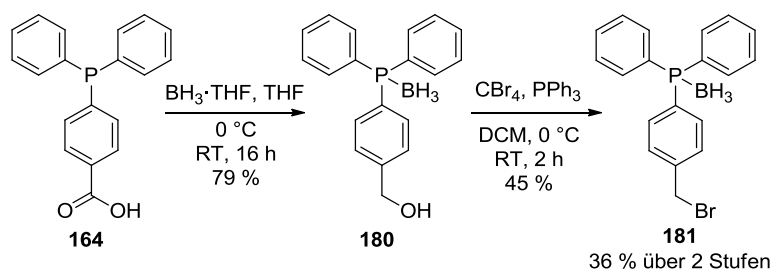


Abbildung 4.11: Konzeptionelle Umsetzung des phosphanylierten Monomers **135**.

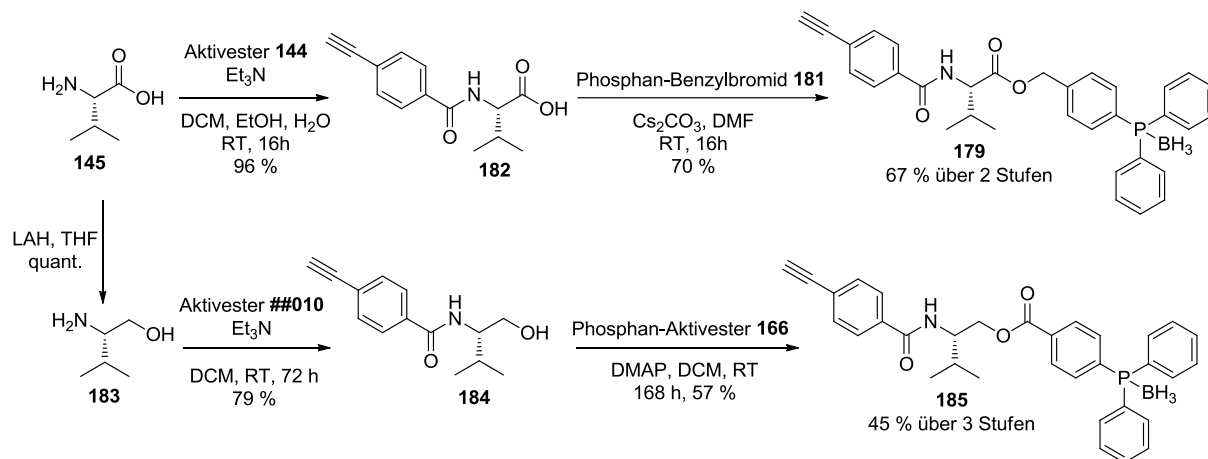
Zur Realisierung der in Abbildung 4.11 gezeigten Struktur **179** wurden weitere phosphanylierte Synthesebausteine benötigt. Durch Umsetzung der literaturbekannten 4-Diphenylphosphinobenzoessäure **164** mit BH₃·THF wurde das Phosphan geschützt und gleichzeitig die Säure reduziert. Der so erhaltene Benzylalkohol **180** konnte in einer APPEL-Reaktion zum Benzylbromid **181** umgesetzt (Schema 4.25).



Schema 4.25: Synthese weiterer phosphanylierter Synthesebausteine, das Phosphan-Benzylbromid **181**.

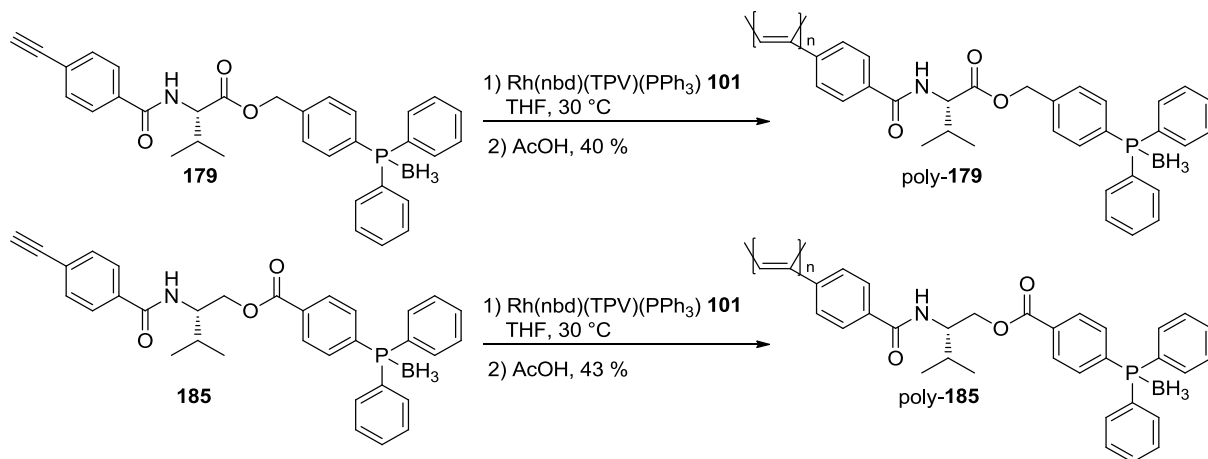
(s)-Valin **145** wurde mit Aktivester **144** umgesetzt. Das erhaltene PAVa **182** konnte über dessen Carboxylat mit Phosphan-Benzylbromid **181** zum Produkt PAVa(PPh₃-BH₃) **179** umgesetzt werden.

Um das isomere PAValinol($\text{PPh}_3\text{-BH}_3$) **185** zu synthetisieren, wurde zunächst (S)-Valin **145** zu Valinol **183** reduziert. Die Amidbildung zwischen Valinol **183** und Aktivester **144** und die anschließende Veresterung mit Phosphan-Aktivester **166** lieferten das Produkt **185** (Schema 4.26).



Schema 4.26: Synthese von Valin-Monomer **179** und Valinol-Monomer **185** ausgehend von (S)-Valin **145**.

Valin-Monomer **179** und Valinol-Monomer **185** konnten mit 40 % bzw. 43 % Ausbeute polymerisiert werden (Schema 4.27).



Schema 4.27: Polymerisation von Valin-Monomer **179** und Valinol-Monomer **185**.

Die GP-Chromatogramme von poly-179 und poly-185 bestätigen die erfolgreiche Polymerisation. Der charakteristische Kurvenlauf des CD-Spektrums von poly-179 zeigt das Vorhandensein einer helikal-chiralen Überstruktur. Poly-185 hingegen weist keine helikal-chirale Überstruktur auf. Die Struktur der Monomere 179 und 185 sind Isomere, die sich nur in der Position der Ester-Carbonylgruppe voneinander unterscheiden (Abbildung 4.12). Diese Ergebnisse zeigen, dass die Esterfunktionalität der Aminosäure für den Aufbau einer stereoregulären Helix unabdingbar ist.

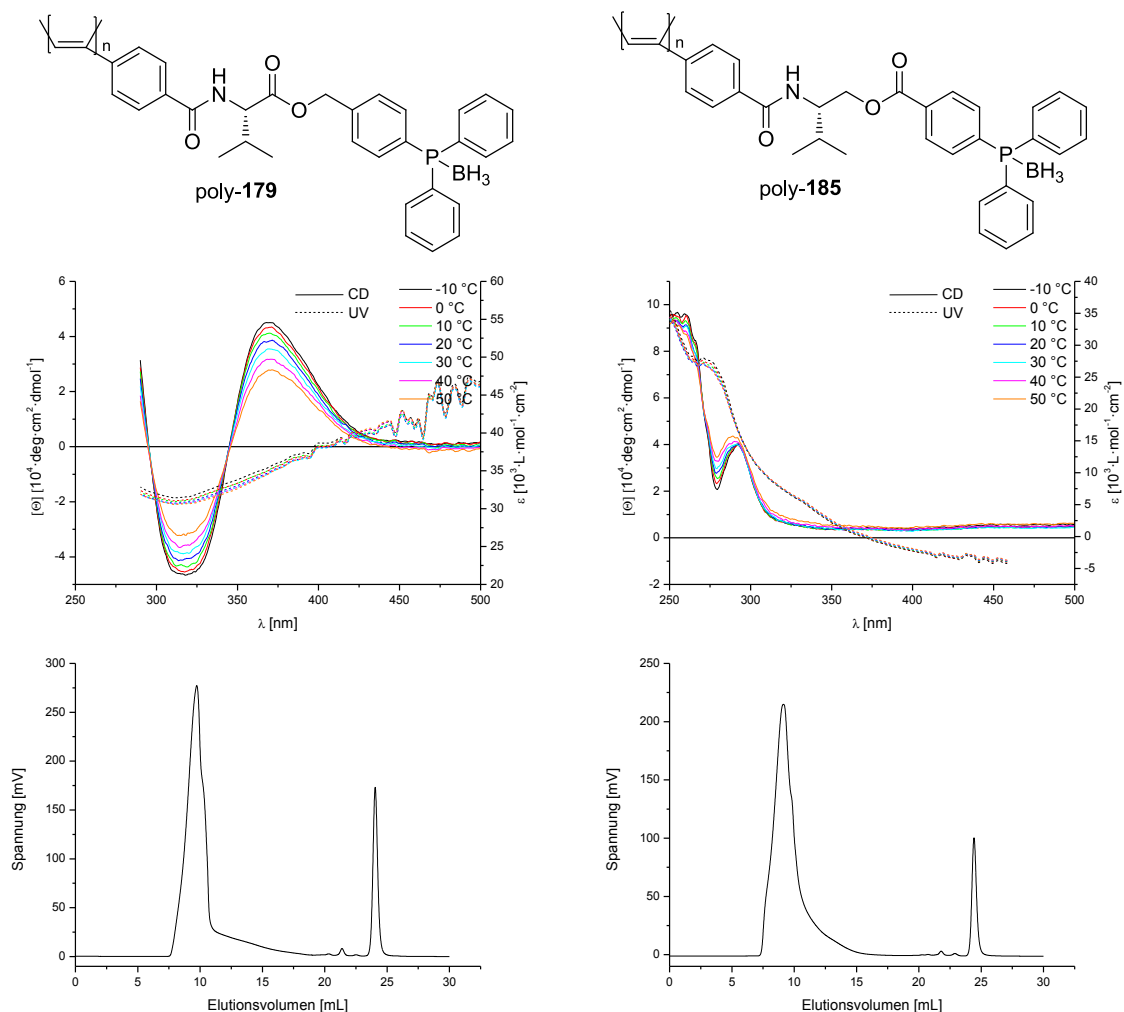
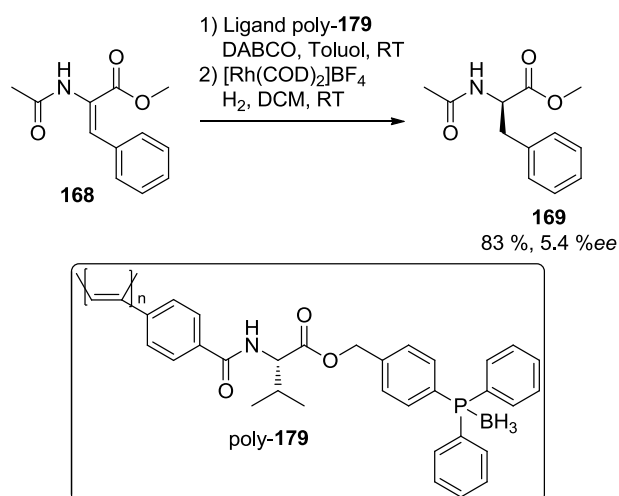


Abbildung 4.12: Darstellung der CD-/UV-Spektren (oben) und GP-Chromatogramme (unten) der beiden Polymere poly-179 (linke Spalte) und poly-185 (rechte Spalte).

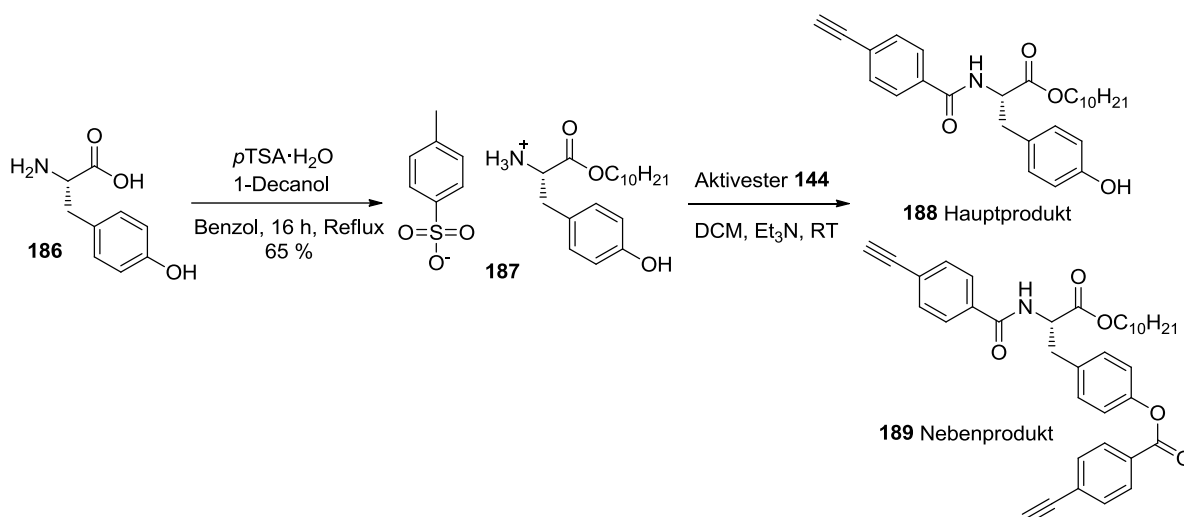
Nach der erfolgreichen Darstellung des zweiten phosphanylierten, helikal-chiralen Polymers musste dieses entschützt werden, um es für die folgenden asymmetrischen Katalysen zu nutzen. In diesem Fall konnte die Entschützung von poly-**179** ohne Zerstörung des Polymers erfolgen. Die allylische Substitution lieferte racemisches Produkt **25**. In der asymmetrischen Hydrierung konnte ein geringer Enantiomerenüberschuss von 5.4 %ee erzielt werden (Schema 4.28). Der Beitrag der Zentrochiralität aus Monomer **179** wurde nicht experimentell bestimmt. Entweder sind die Einzelbeiträge von helikaler Chiralität und Zentrochiralität jeweils klein oder beide Beträge heben sich gegeneinander auf (*mismatched*-Fall). In beiden Fällen ist poly-**179** kein geeigneter Kandidat für die hier verwendeten Katalysen.



Schema 4.28: Asymmetrische Hydrierung mit poly-**179** als helikal-chiraler Ligand.

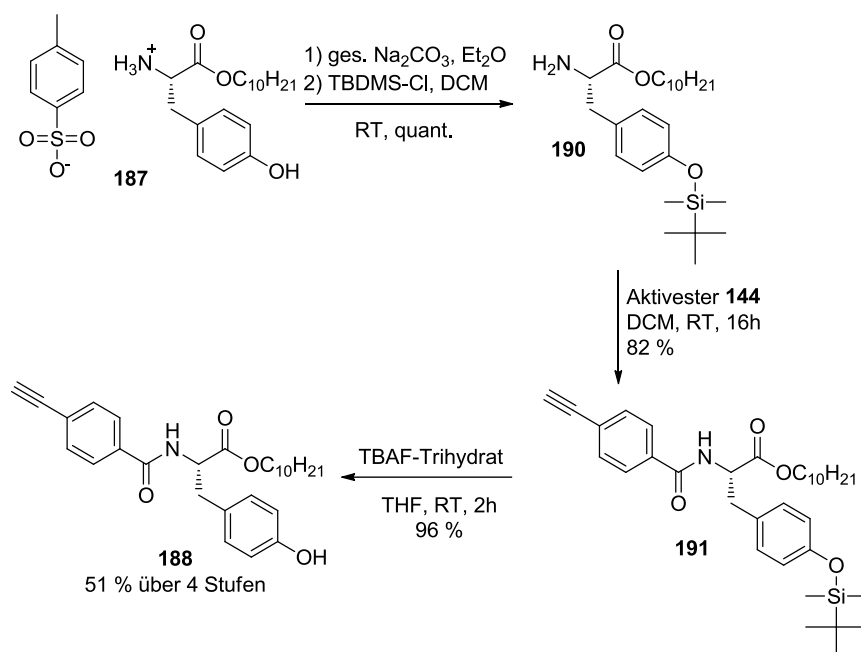
4.4.4 Tyrosin-Derivate (all-in-one Polymere)

(S)-Tyrosin **186** wurde ebenso als derivatisierbare Aminosäure verwendet. Die Synthesesequenz wurde zunächst unverändert wie in den vorigen Kapiteln durchgeführt. Die FISCHER-veresterung zu Tyrosindecylester-Ammoniumtosylat **187** gelang mit 65 % Ausbeute. Bei der anschließenden Amidbildung mit Aktivester **144** bildete sich neben dem Produkt PATyrDec **188** auch das zweifach substituierte Nebenprodukt **189**. Der Anteil des Nebenprodukts **189** im Gemisch mit Produkt **188** konnte zwar durch mehrfache Chromatographie und Kristallisation auf unter 1 mol% gesenkt, jedoch nie vollständig entfernt werden (Schema 4.29). Polymerisation des Produktgemischs lieferte den Beweis für die Annahme, dass das zweifach Phenylacetylen-derivatisierte **189** als Quervernetzer fungiert. Es wurde ein unlösliches Gel erhalten.



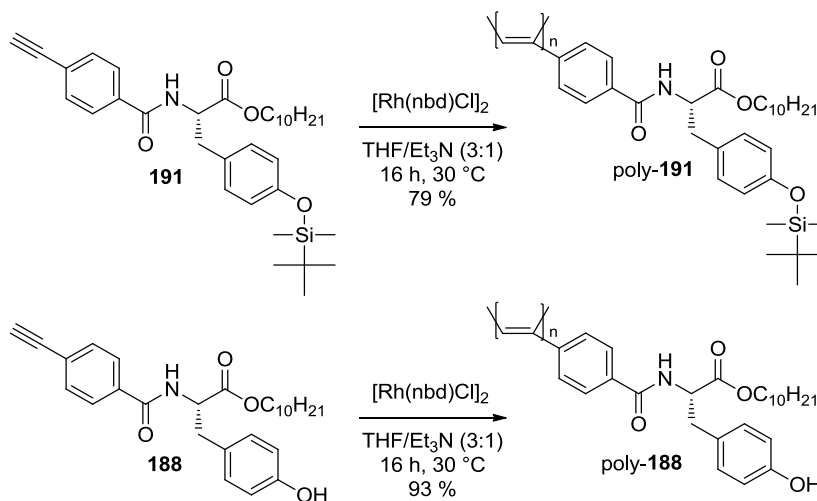
Schema 4.29: Erste Versuche der Synthese von Tyrosin-Derivat PATyrDec **188**. Ohne die Verwendung von Schutzgruppen entsteht dabei das Nebenprodukt **189**, was nicht vollständig entfernt werden konnte und in einer Polymerisation als Quervernetzer dient.

Da die vollständige Entfernung des Quervernetzers **189** während der Aufreinigung nicht erfolgreich war, musste die Bildung von **189** in der Synthese selbst unterbunden werden. Zur Schützung der phenolischen OH-Gruppe wurde die Schutzgruppe *tert*-Butyldimethylsilyl (TBDMS) verwendet. Die TBDMS-Schutzgruppe wurde nach erfolgter FISCHER-veresterung in quantitativer Ausbeute aufgebracht. Anschließende Amidbildung mit Aktivester **144** lieferte das geschützte Tyrosin-Derivat PATyr(TBDMS)Dec **191**. Nach Entschützung mittels TBAF konnte das Produkt **188** ohne Quervernetzer **189** erhalten werden (Schema 4.30). Nachvollzogen wurde das über chromatographische (DC, HPLC) und spektroskopische (NMR) Methoden.



Schema 4.30: Synthese des Tyrosin-Derivats PATyrDec **188** mit Verwendung von TBDMS als Schutzgruppe. Dabei wurde die Bildung des Quervernetzers **189** ausgeschlossen.

Die beiden Monomere PATyr(TBDMS)Dec **191** und PATyrDec **188** wurden mit der zuvor verwendeten Polymerisationsmethode $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2/\text{Et}_3\text{N}$ polymerisiert (Schema 4.31).



Schema 4.31: Polymerisation von PATyr(TBDMS)Dec **191** und PATyrDec **188** mittels $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2/\text{Et}_3\text{N}$.

Die GP-Chromatogramme von poly-191 und poly-188 bestätigen die erfolgreiche Polymerisation. Der charakteristische Kurvenlauf der CD-Spektren von poly-191 und poly-188 zeigt das Vorhandensein einer helikal-chiralen Überstruktur (Abbildung 4.13). Poly-191 verliert die Vorzugsgangrichtung der Helix reversibel in Abhängigkeit der Temperatur (gelöst in CHCl_3).

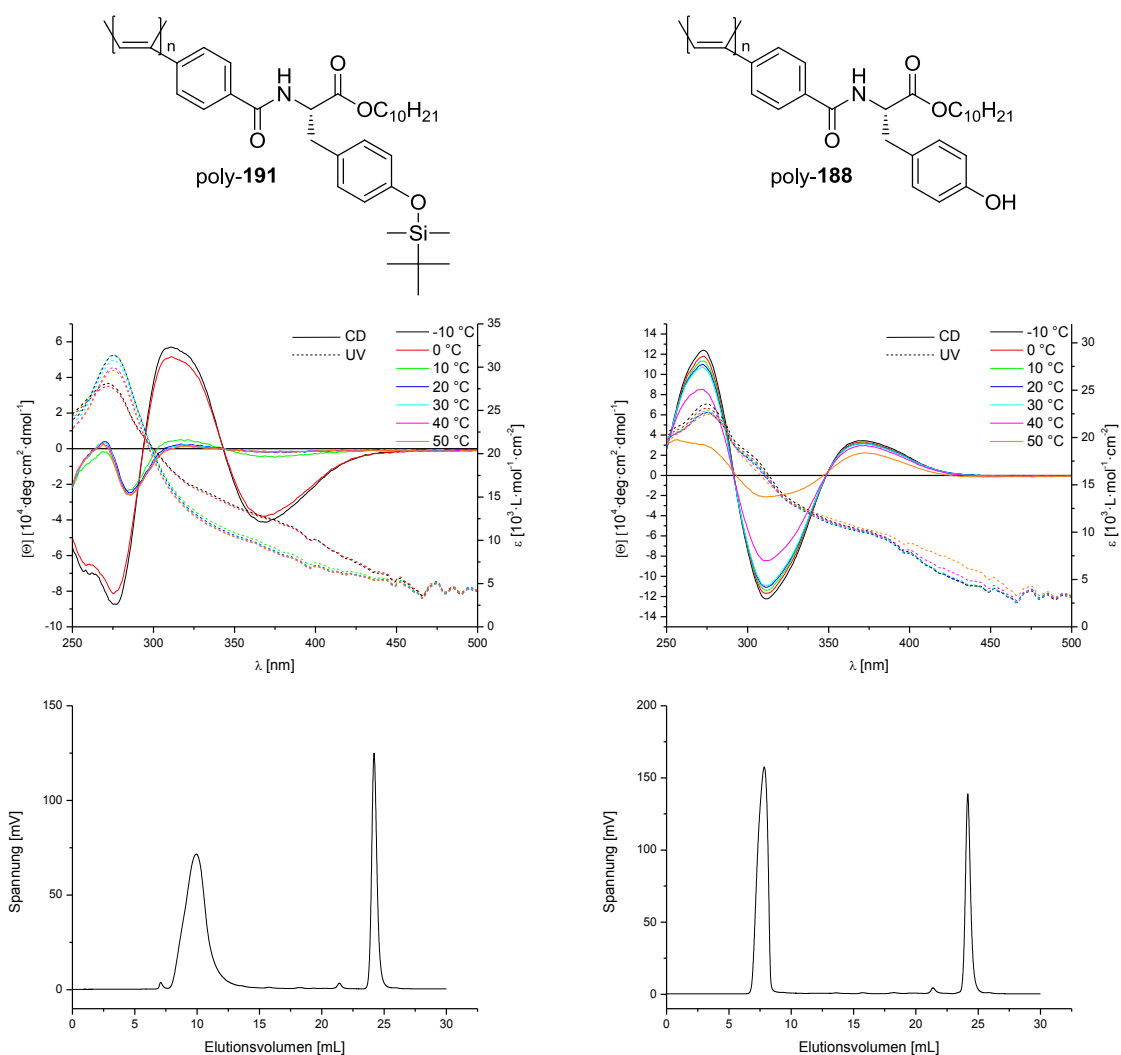
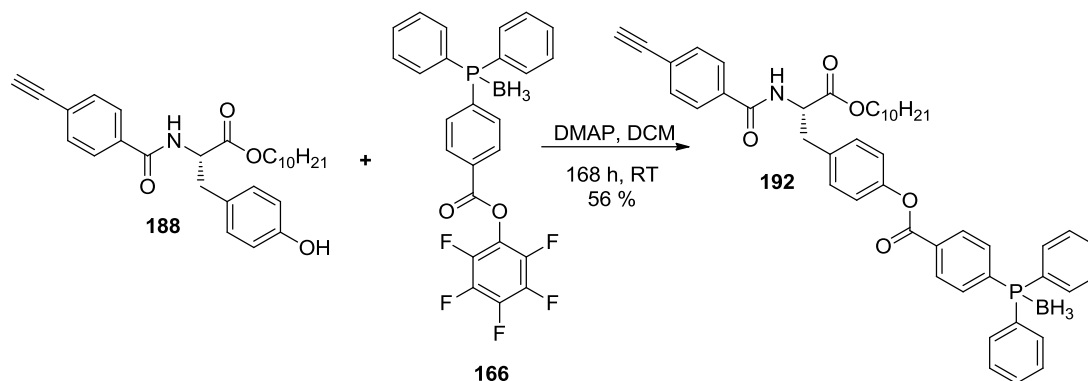


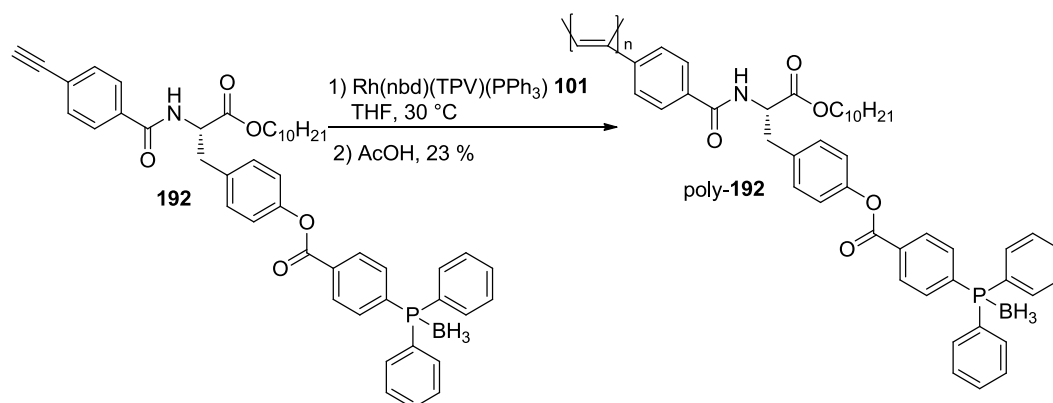
Abbildung 4.13: Darstellung der CD-/UV-Spektren (oben) und GP-Chromatogramme (unten) der beiden Polymere poly-191 (linke Spalte) und poly-188 (rechte Spalte).

Die Anbringung der Phosphan-Gruppe erfolgte über eine Veresterung, analog zu Serin-Derivat **167** (siehe Kapitel 4.2.2). Auch hier wurde die Reaktion nach 168 h abgebrochen. Die Reaktion war nach dieser Zeit nicht vollständig und neben dem Produkt **192** konnte Edukt reisoliert werden (Schema 4.32).



Schema 4.32: Synthese des phosphanylierten Tyrosin-Monomers **192** über die Veresterung mit Phosphan-Aktivester **166**.

Die Ausbeute der nachfolgenden Polymerisation von PATyr(PPh₃-BH₃)Dec **192** betrug lediglich 23 % (Schema 4.33). Dennoch wurde das erhaltene Polymer auf dessen chiroptische Eigenschaften untersucht.



Schema 4.33: Polymerisation von PATyr(PPh₃-BH₃)Dec **192**.

Das GP-Chromatogramm von poly-**192** bestätigt das Vorhandensein von Polymer. Im CD-Spektrum ist beim Wechsel von 10 auf 20 °C zu erkennen, dass die Vorzugsrichtung des Helixdrehsinns verloren geht (Abbildung 4.14).

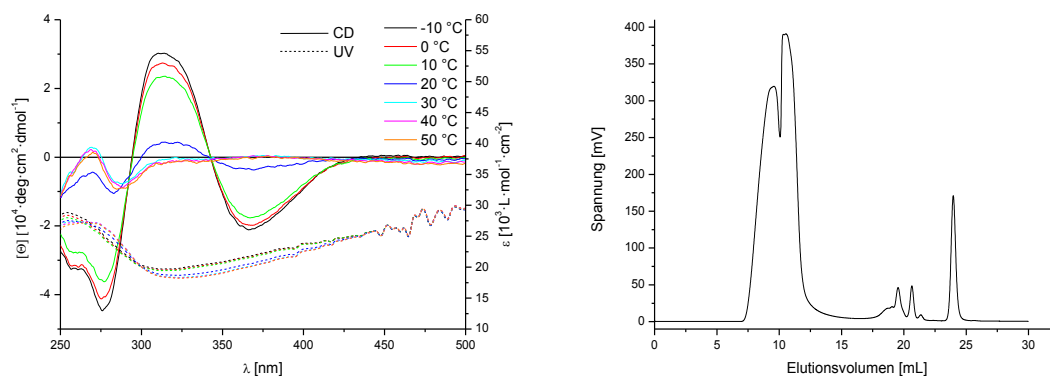
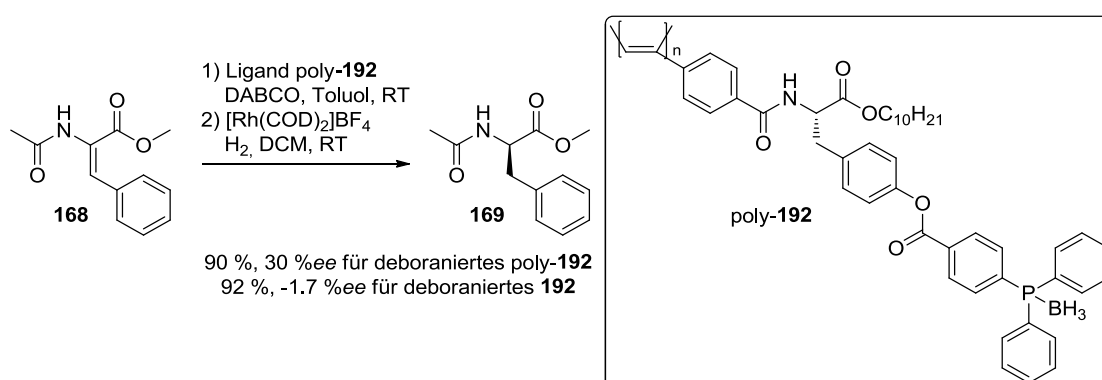


Abbildung 4.14: Darstellung des CD-/UV-Spektrums (links) und GP-Chromatogramm (rechts) von poly-**192**.

Wie in Abbildung 4.14 gezeigt, konnte ein weiteres phosphanyliertes, helikal-chirales Poly(phenyl)acetylen dargestellt werden. Das auf Tyrosin-basierende poly-**192** wurde ebenso auf dessen Eignung als Ligand in der asymmetrischen Übergangsmetallkatalyse getestet. Die Reaktionen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Das ist der Temperaturbereich, indem poly-**192** nur einen schwachen COTTON-Effekt ausbildet (Abbildung 4.14). Hierbei sei aber angemerkt, dass durch Veränderung der Struktur der Wiederholungseinheit die chiroptischen Eigenschaften des Polymers entschieden verändert werden kann. Siehe dazu die Unterschiede zwischen PPATyr(TBDMS)Dec poly-**191** und PPATyrDec poly-**188** (Abbildung 4.13). Durch die polymeranaloge Entschützung und die anschließende Komplexierung an ein Übergangsmetall wird die Struktur der Wiederholungseinheit ebenso (entschieden) verändert. Daher können die Ergebnisse der CD-Spektren des geschützten Polymers nicht herangenommen werden, um eine Voraussage über die Güte der damit erzielten asymmetrischen Katalyse vorherzusagen.

Die allylische Substitution mit poly-**192** als asymmetrischen Liganden lieferte nur racemisches Produkt. Bei der asymmetrischen Hydrierung konnte jedoch das Phenylalanin-Derivat (R)-**169** mit einem Enantiomerenüberschuss von 30 % erhalten werden. Bei Einsatz des Monomers **192** in derselben Reaktion wurde wiederum nur racemisches Produkt **169** erhalten. Die asymmetrische Induktion geht dementsprechend ausschließlich von der helikalen Überstruktur aus! Somit ist poly-**192** das erste phosphanylierte helikal-chirale Poly(phenyl)acetylen, das einen Enantiomerenüberschuss weit über der Fehlergrenze der Bestimmungsmethode erzielen konnte. Außerdem ist poly-**192** damit eines der wenigen erfolgreichen Beispiele phosphanylierter helikal-chiraler Polymere in der asymmetrischen Übergangsmetallkatalyse (Schema 4.34).



Schema 4.34: Asymmetrische Hydrierung mit dem helikal-chiralen Ligand poly-**192**, welches den ersten erfolgreichen Vertreter der phosphanylierten Poly(phenyl)acetylene darstellt.

Dieses Ergebnis zeigt das große Potential der Poly(phenyl)acetylene für den Einsatz als Liganden in der Übergangsmetallkatalyse. Die Ergebnisse dieses Kapitels zeigen aber auch, dass die phosphanylierten Poly(phenyl)acetylene in einem engen konstitutionellen Rahmen entworfen werden müssen, damit eine Ausbildung einer (einhändigen) helikal-chiralen Überstruktur überhaupt möglich ist (siehe Abbildung 4.15). Um die konstitutionelle Breite dieser Polymerklasse weiter ausschöpfen zu können, wird im nächsten Kapitel auf die Darstellung von Copolymeren aus einem chiralen Monomer und einem achiralen, phosphanylierten Monomer eingegangen.

Abschließend zu diesem Kapitel sind in Abbildung 4.15 alle dargestellten all-in-one Polymere aufgeführt. Unter den Strukturen sind zunächst die Ausbeuten der Polymerisation, ob das Polymer eine helikale Überstruktur ausbildet sowie der mögliche Einsatz als chiraler Ligand angeführt.

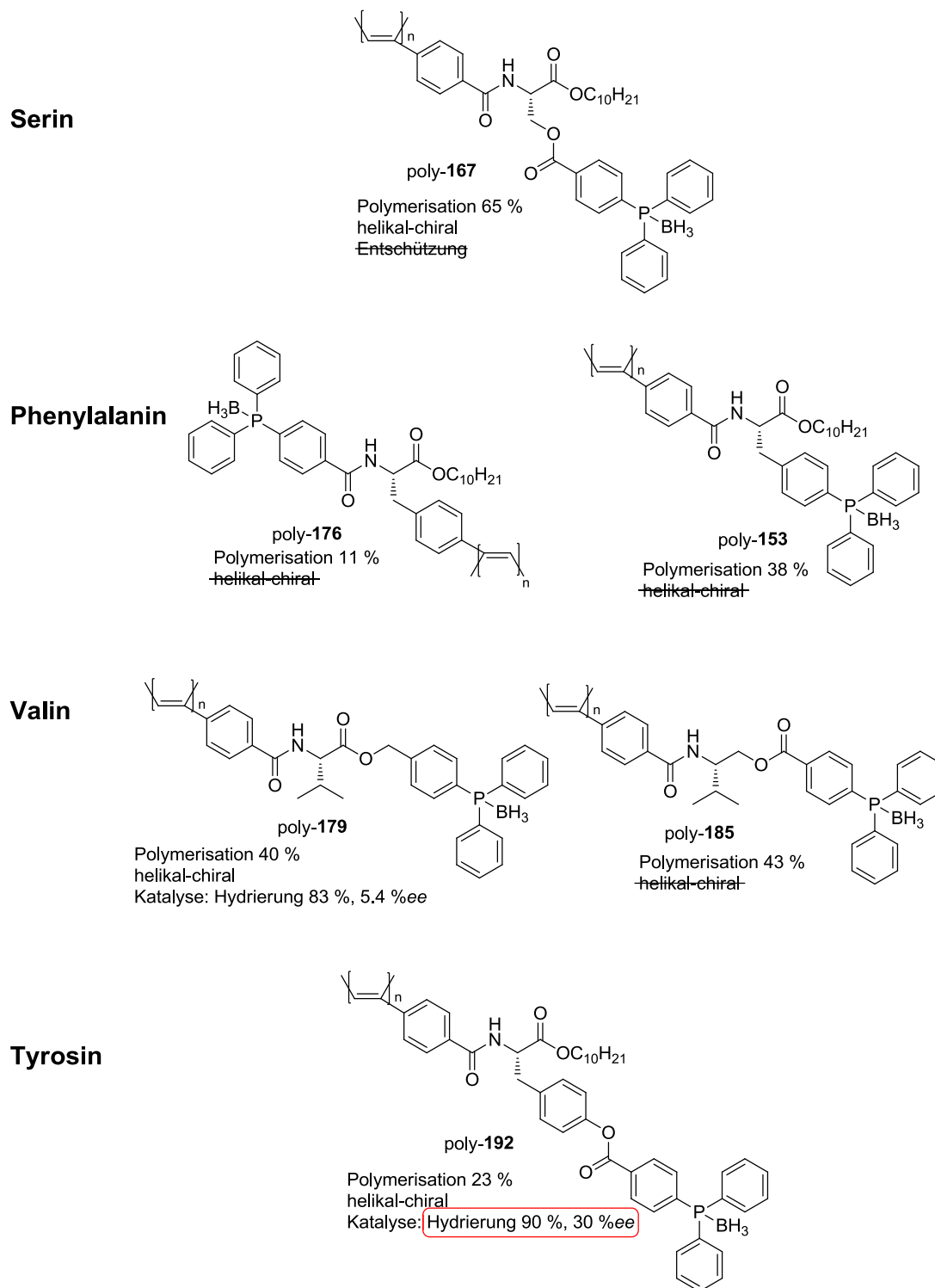
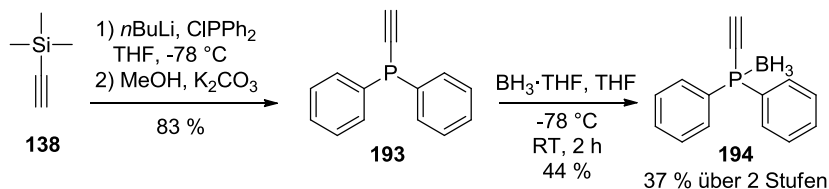


Abbildung 4.15: Gesamtschema aller dargestellten all-in-one Polymere. Zu jedem Polymer wurde dessen Ausbeute der Polymerisation vermerkt. Zudem sind die Ergebnisse der asymmetrischen Hydrierung bzw. der Grund, warum das Polymer sich nicht als asymmetrischer Ligand eignet, aufgeführt.

4.5 Copolymere

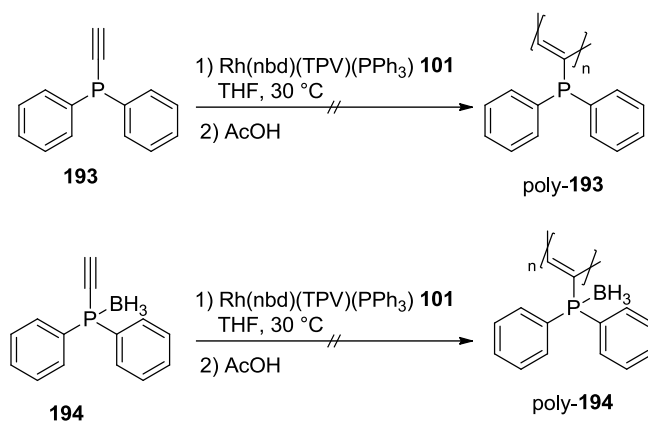
Die in diesem Kapitel beschriebenen Copolymere besitzen bis auf wenige Ausnahmen als chirales Monomer PAValDec **133**. Deshalb wurde in Kapitel 4.3 PPAValDec poly-**133** auf dessen Eignung als Ligand in der allylischen Substitution und asymmetrischen Hydrierung getestet. Die Ergebnisse zeigten, dass PPAValDec poly-**133** keinen Einfluss auf die genannten Reaktionen hat. Der Transfer der chiralen Information geschieht daher durch die Helix bzw. durch die darin eingebetteten phosphanylierten Monomere.

Auch in diesem Kapitel muss darauf geachtet werden, dass nur Boran-geschützte Phosphate polymerisierbar sind. In der Literatur gibt es nur wenige Beispiele für terminale Acetylene mit einer Phosphan-Boran-Einheit. Diese Beispiele haben alle dieselbe Grundstruktur von Ethinyldiphenylphosphan-Boran-Komplex **194**.^[197-198] Die Polymerisation von Phosphor-gebundenen Acetylenen und von phosphanylierten Phenylacetylenen ist bisher nicht in der Literatur beschrieben. Deshalb sollte zunächst die einfachste Monomerstruktur realisiert werden um den geringstmöglichen Abstand von Phosphan-Zentrum zu Polymerrückgrat schaffen. Dementsprechend galt Ethinyldiphenylphosphan-Boran-Komplex **194** als erster Vertreter der achiralen phosphanylierten Monomere für den Copolymer-Ansatz (Schema 4.35).



Schema 4.35: Synthese von Ethinyldiphenylphosphan-Boran-Komplex **194**. Die Synthese ist angelehnt an die Literatur.^[197-198]

Der Versuch der Polymerisation von Ethinyldiphenylphosphan **193** und dessen Boran-Komplex **194** war weder als Homopolymer, noch als Copolymer mit PAValDec **133** möglich (Schema 4.36). Bei allen Polymerisationsansätzen konnte lediglich Edukt zurückgewonnen werden. Der genaue Grund für die fehlgeschlagene Polymerisation konnte nicht ausgemacht werden. Eine mögliche Ursache ist der zu hohe sterische Anspruch in der Nähe des Rückgrats oder das Acetylen ist in dieser Konstitution kein geeignetes Monomer für die Rhodium-katalysierte Polymerisation.

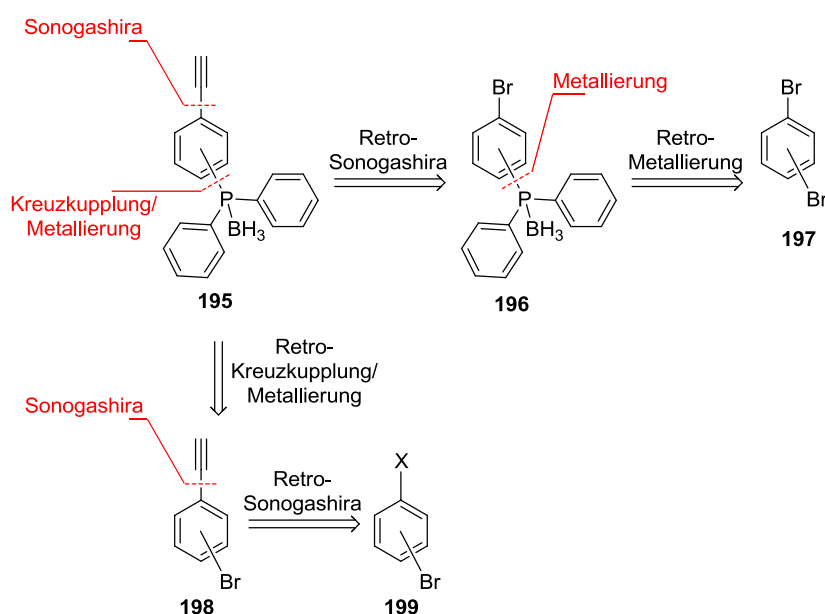


Schema 4.36: Polymerisationsansätze für Ethinyldiphenylphosphan **193** und dessen Boran-Komplex **194**.

Da die Polymerisation der einzig literaturbekannten Vertreter dieser Monomerklasse scheiterte, wurden die einfachsten Phenylacetylen-Vertreter synthetisiert und auf deren Eignung überprüft.

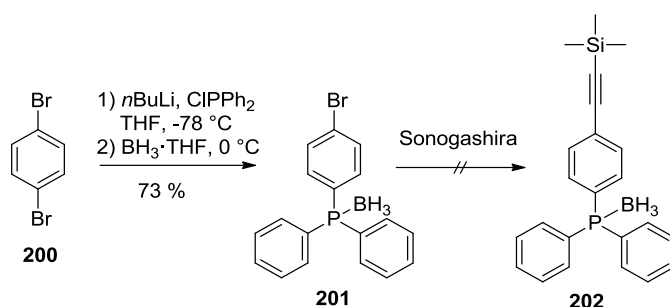
4.5.1 Phenyl-Derivate

Zunächst sollten die einfachsten Vertreter der achiralen, phosphanylierten Monomere synthetisiert werden. Dies sind solche, bei denen die Acetylen- und die Phosphangruppe am selben Phenylring sitzen. Der Aufbau der Acetylengruppe soll dabei über eine SONOGASHIRA-Reaktion erfolgen. Die Phosphangruppe kann entweder ebenfalls über eine Kreuzkupplung oder über eine nukleophile metallierte Arylspezies und Chlordiphenylphosphan als Elektrophil eingeführt werden (Schema 4.37). Dabei kann die Synthesesequenz nach der Reihenfolge des Aufbaus unterschieden werden.



Schema 4.37: Retrosyntheseschema der einfachsten Boran-geschützten und phosphanylierten Phenylacetylen-Derivate. Dabei sind die Schlüsselschritte die SONOGASHIRA-Reaktion und eine Metallierung bzw. Kreuzkupplung zur Einführung der Phosphaneinheit.

Zunächst wurde der literaturbekannte Diphenylphosphinobrombenzol-Boran-Komplex **201** synthetisiert.^[54] Anschließend sollte die SONOGASHIRA-Reaktion durchgeführt werden. Die in dieser Arbeit verwendeten Standard-SONOGASHIRA-Bedingungen^[199] konnten auf dieses System nicht angewandt werden. Grund dafür ist die Verwendung von Triethylamin als Base bzw. Lösemittel, was auch gleichzeitig ein Entschützungsreagenz für die Phosphan-Borane darstellt. Weitere aminfreie SONOGASHIRA-Bedingungen^[200-205] wurden ausgetestet, führten aber nicht zur Bildung des gewünschten Produkts (Schema 4.38). Stattdessen wurde entschütztes oder oxidiertes Phosphan erhalten.

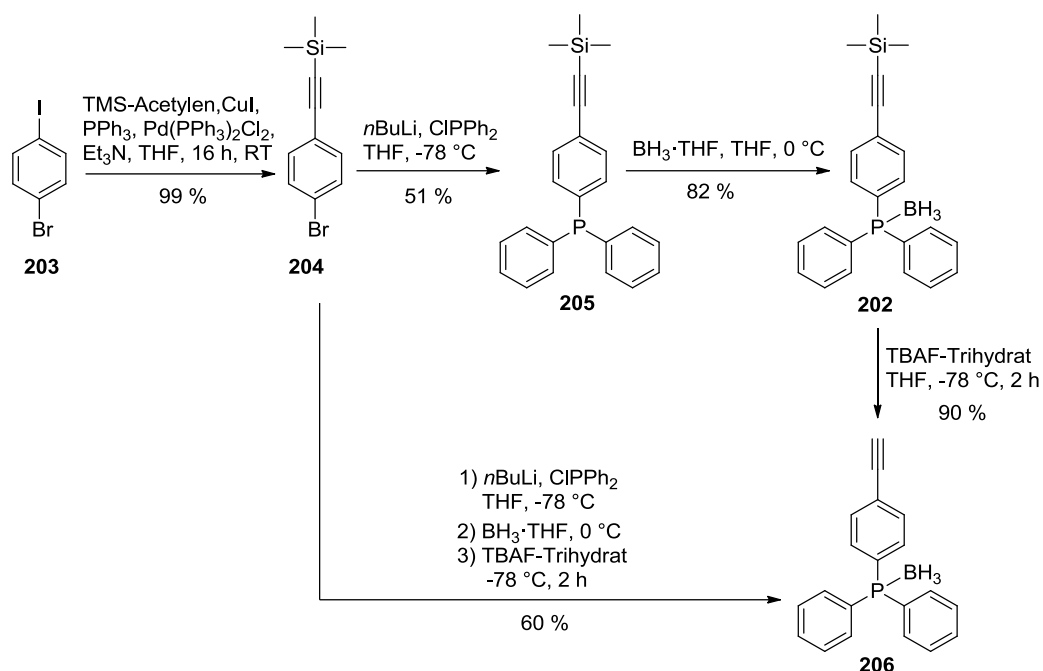


Schema 4.38: Darstellung des literaturbekannten Phosphan-Borans **201**. Die anschließende SONOGASHIRA-Reaktion führte mit keinem der verwendeten Protokolle zur Bildung des gewünschten Produkts.

Da die SONOGASHIRA-Kupplung mit Phosphan-Boranen nicht erfolgreich war, wurde diese an den Anfang der Reaktionssequenz gestellt. Um die Selektivität der SONOGASHIRA-Reaktion zu gewährleisten wurde ausgehend von 4-Bromiodbenzol **203** das literaturbekannte 4-Trimethylsilylethynylbrombenzol synthetisiert. Anschließende Lithiierung mit $n\text{-BuLi}$ und Umsetzung mit Chlordiphenylphosphan lieferte das Phosphan **205**.

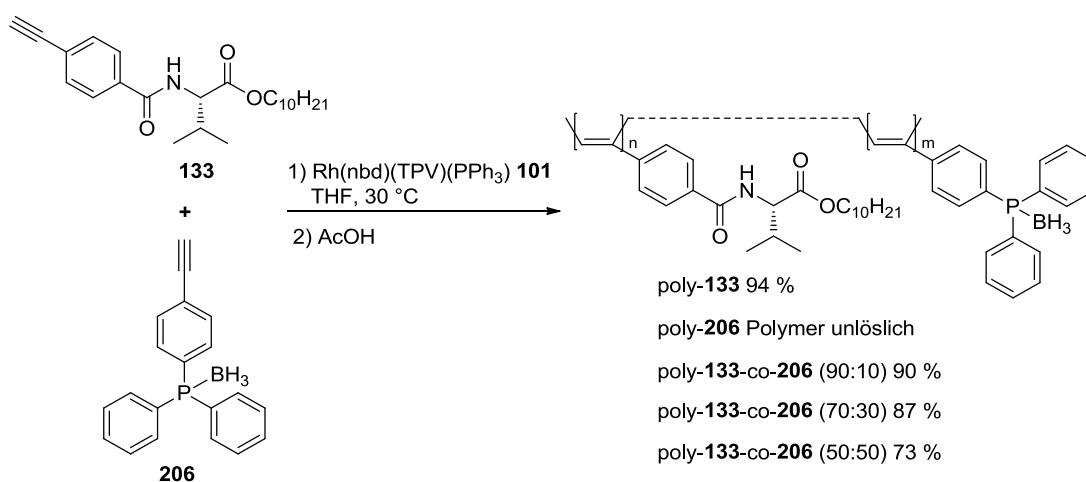
Die Boranierung des Phosphans in Gegenwart des Acetylens stellt eine Herausforderung dar. Als Nebenreaktion kann hier eine Hydroborierung stattfinden. Nach mehreren gescheiterten Versuchen konnte die Boranierung bei -78°C mit einem Äquivalent $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ durchgeführt werden. Dabei musste aber die Reaktion nach etwa 2 h (vor vollständigem Umsatz) abgebrochen werden, um die Nebenreaktion der Hydroborierung zu unterdrücken. Anschließende Entschützung der Acetylengruppe lieferte das Produkt **206** (Schema 4.39).

Die drei Reaktionsschritte der Lithiierung und Phosphanylierung, Boranierung sowie Entschützung des Acetyls können direkt nacheinander in einer *one-pot* Reaktion durchgeführt werden. Damit erhöht sich die Ausbeute von 39 % auf 60 % ohne Einbuße der Reinheit.



Schema 4.39: Synthese des ersten Boran-geschützten phosphanylierten Phenylacetyls über eine linearen Route bzw. als *one-pot* Synthese.

Nach der erfolgreichen Synthese des ersten Boran-geschützten phosphanylierten Phenylacetyls **206** wurden das Homopolymer und Copolymere unterschiedlicher Zusammensetzung dargestellt (Schema 4.40).



Schema 4.40: Homopolymere und Copolymere aus dem chiralen Monomer PAValDec **133** und dem achiralen, phosphanylierten PA-*p*-PPh₂-BH₃ **206**.

Die CD- und UV-Spektren von Homopolymer PPAValDec poly-133 und Copolymeren poly-133-co-206 verschiedener Zusammensetzungen sind in Abbildung 4.16 dargestellt.

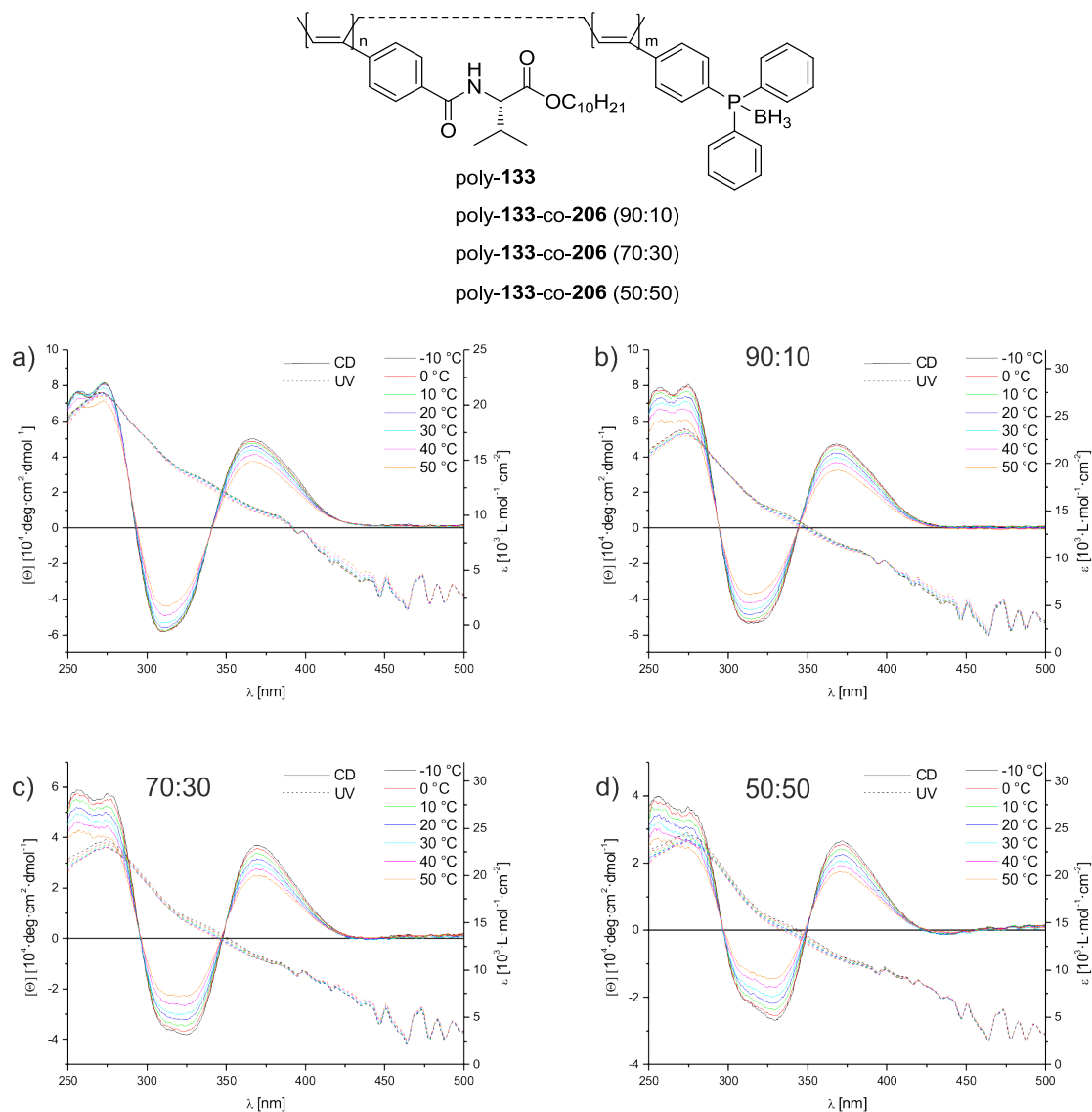


Abbildung 4.16: Vergleich der CD-/UV-Spektren von a) poly-133, b) poly-133-co-206 (90:10), c) poly-133-co-206 (70:30), d) poly-133-co-206 (50:50).

Aus den CD-Spektren der Copolymere ist zu erkennen, dass die Elliptizität mit sinkendem PAValDec **133**-Anteil abnimmt. Diese Abnahme ist in Abbildung 4.17 quantifiziert. Die Elliptizität nimmt im gleichen Maße mit dem PAValDec **133**-Anteil ab. Somit bilden die Copolymere poly-**133**-co-**206** keinen *sergeant&soldier*-Effekt aus.

Polymerproben	$[\theta]$ 365 nm, -10 °C [deg·cm ² ·dmol ⁻¹]	$[\theta]/[\theta]_{\text{PPAValDec}}$ [%]	Anteil (PPAValDec) [mol%]
poly- 133	5.00	100	100
poly- 133 -co- 206 (90:10)	4.65	93.1	90
poly- 133 -co- 206 (70:30)	3.53	70.7	70
poly- 133 -co- 206 (50:50)	2.44	48.8	50

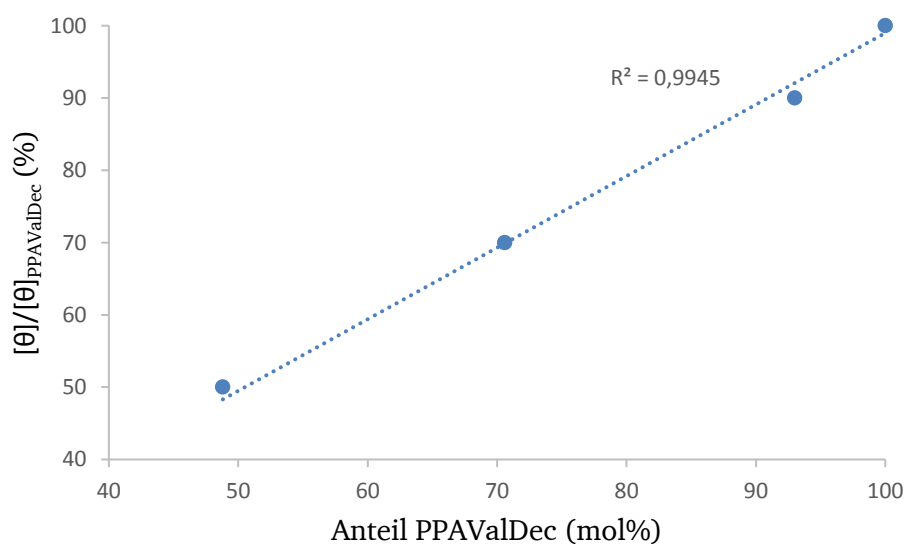


Abbildung 4.17: Tabellarische und grafische Darstellung der aus den CD-Spektren erhaltenen Werte für die Elliptizitäten bei 365 nm (-10 °C). Die lineare Regression der Werte verdeutlicht den linearen Verlauf.

Das Polymer **poly-133-co-206** wurde auf dessen Fähigkeit zur Komplexierung von Übergangsmetallen untersucht. Dafür wurden verschiedene ^{31}P -NMR-Spektren aufgenommen (Abbildung 4.18). Für **poly-133-co-206** ist das Phosphan-Boran (21 ppm) das Hauptsignal (**A**). Durch die Entschützung mit DABCO wird das freie Phosphan erhalten (-6 ppm, **B**). Wird das freie Phosphan der Luft ausgesetzt, so oxidiert dieses mit der Zeit. Die Oxidation an Luft lieferte nach mehreren Tagen ein Gemisch von freiem Phosphan und Phosphanoxid (27 ppm, **C**). Durch Zugabe von $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ als Übergangsmetall zu freiem Phosphan bildet sich ein Rhodium-Phosphan Komplex. Da ^{103}Rh ein NMR-aktiver Kern mit 100 % natürlicher Häufigkeit ist, wird ein Dublett bei etwa 30 ppm* im ^{31}P -NMR erwartet. Im Falle von **poly-133-co-206** wurde das freie Phosphan vollständig umgesetzt. Ein Signal bei etwa 30 ppm wurde dafür gebildet (**B** nach **D**), dessen Multiplizität aber durch die verbreiterten Signale nicht bestimmt werden konnte. Dennoch kann angenommen werden, dass die Komplexierung stattgefunden hat.

Die Komplexierung von freiem Phosphan an $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}]_2$ konnte durch das Signal bei 23 ppm* bestätigt werden (**B** nach **E**). Das sind die ersten dokumentierten Übergangsmetallkomplexe von phosphanylierten helikal-chiralen Poly(phenyl)acetylenen.

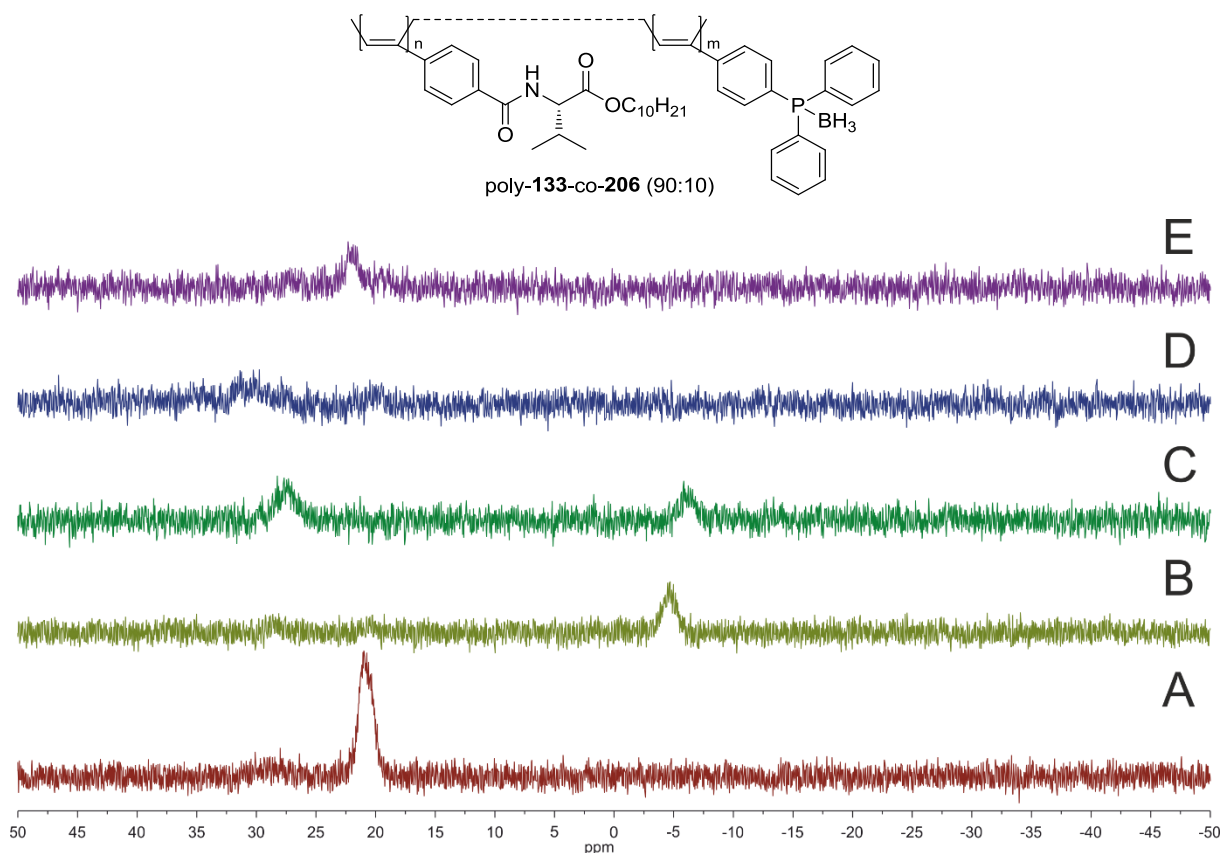


Abbildung 4.18: ^{31}P -NMR-Spektren (CDCl_3 , 121 MHz, 300 K) von **poly-133-co-206** (**A**), nach der Entschützung (**B**), nach teilweiser Oxidation (**C**), Komplexierung mit $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ (**D**) und Komplexierung mit $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}]_2$ (**E**).

*Zu erwartende Verschiebungen durch ^{31}P -NMR von PPh_3 und $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ bzw. $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}]_2$ bestimmt.

Nachdem die Entschützung von poly-133-co-206 und dessen Komplexierung an Übergangsmetalle bewiesen wurde, konnte mittels CD-Spektren die immer noch helikale Überstruktur der Polymer-Metall-Komplexe nachgewiesen werden. Beispielhaft sind nachfolgend die CD-Spektren von poly-133-co-206 und poly-133-co-206 (Pd) im Vergleich aufgeführt (Abbildung 4.19).

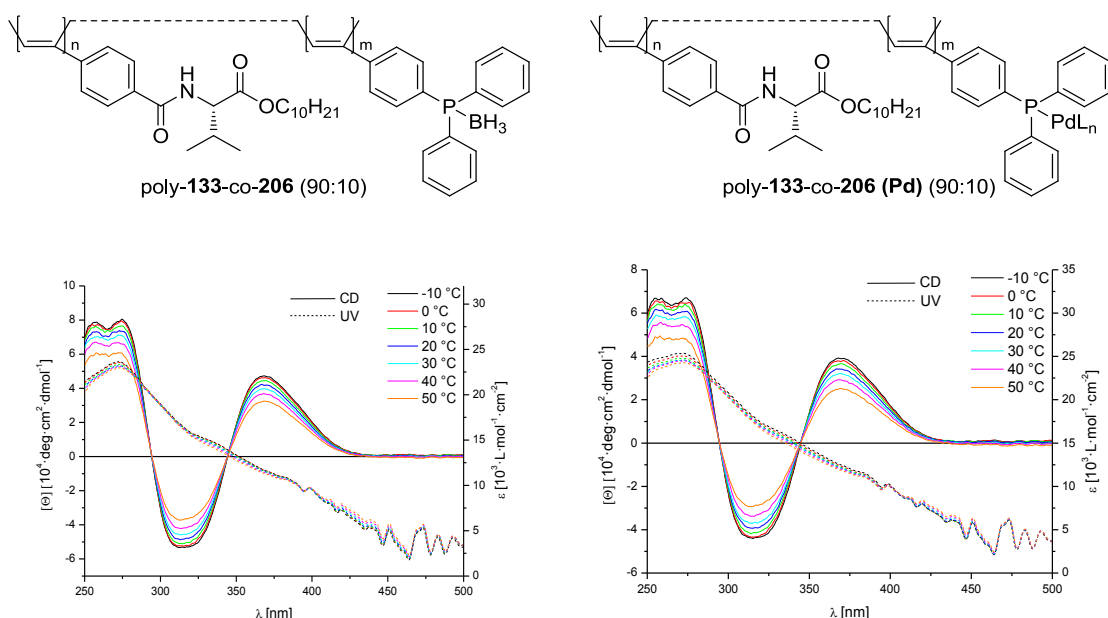
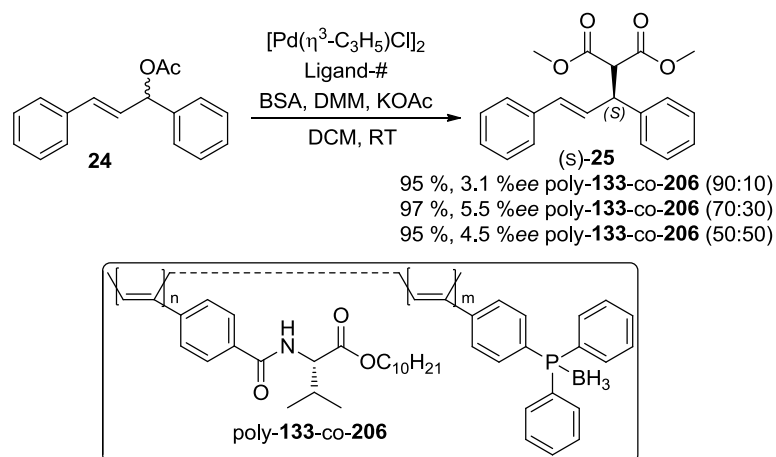


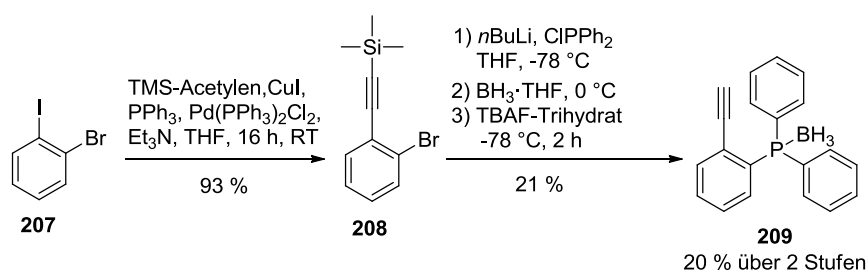
Abbildung 4.19: Vergleich der CD-Spektren von poly-133-co-206 und poly-133-co-206 (Pd).

Anschließend wurden die asymmetrischen Katalysen mit diesem helikal-chiralen Ligand durchgeführt. Bei der asymmetrischen Hydrierung konnte nur nahezu racemisches Produkt hergestellt werden. Die allylische Substitution lieferte Enantiomerenüberschüsse im niedrigen einstelligen Bereich (Schema 4.41). Dieses Ergebnis ist für sich genommen nicht besonders erwähnenswert. Dennoch muss festgehalten werden, dass die erhaltenen Enantiomerenüberschüsse oberhalb der Fehlergrenze der Bestimmung liegen. Damit konnte die potentielle Eignung dieses Systems der Copolymere aus chiralem Monomer und achiralem, phosphanylierten Monomer für die phosphanylierten Poly(phenyl)acetylene bewiesen werden.



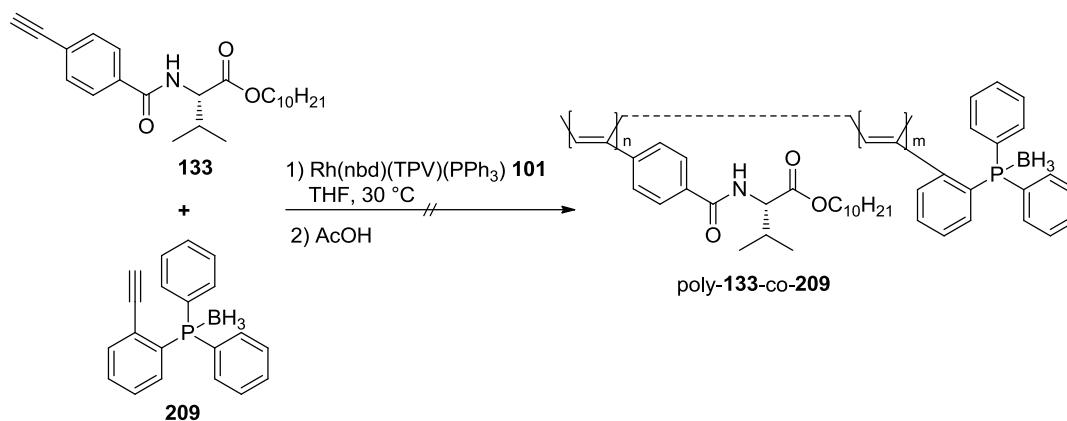
Schema 4.41: Allylische Substitution mit den dargestellten poly-**133-co-206** verschiedener Zusammensetzungen.

Das Polymer poly-**133-co-206** konnte in den asymmetrischen Katalysen eingesetzt werden, die erhaltenen Enantiomerenüberschüsse waren aber sehr gering. Deshalb sollte das achirale phosphanylierte Monomer variiert werden. Somit wurde das Substitutionsmuster geändert, um das *ortho*- und *meta*-Derivat zu erhalten. Wie zuvor auch wurde die Synthesesequenz von SONOGASHIRA-Reaktion, Lithiierung mit anschließender Phosphanylierung, Boranierung und Entschützung der TMS-Gruppe beibehalten. Dabei konnte das *ortho*-substituierte phosphanylierte Monomer **209** in 20 % über die zwei-stufige Synthese erhalten werden (Schema 4.42). Dieses Monomer konnte zwar erfolgreich synthetisiert werden, zersetzte sich aber über einen Zeitraum von zwei Wochen bei Raumtemperatur vollständig. Das Zersetzungsprodukt wies eine Vielzahl von Phosphor-Spezies im ^{31}P -NMR-Spektrum auf und konnte daher nicht eindeutig charakterisiert werden. Das ist das einzige Monomer, bei dem ein solcher Zersetzungsprozess beobachtet werden konnte. Alle weiteren in dieser Arbeit behandelten Boran-geschützten, phosphanylierten Monomere sind über Monate hinweg stabil. Die Zersetzung des Monomers **209** verlief umso schneller, wenn es in Lösung vorlag.



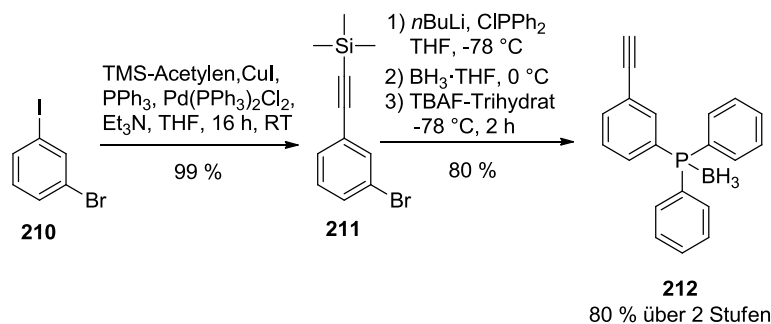
Schema 4.42: Synthese des *ortho*-Phenyl Monomers **209**.

Die anschließende Polymerisation von **209** war weder als Homo- noch als Copolymer erfolgreich. Hierbei wurde keinerlei Polymer erhalten (Schema 4.43). Als mögliche Gründe sind die Zersetzung des Monomers **209** und die damit verbundene Bildung eines Polymerisationsinhibitors oder der große sterische Anspruch der Phosphan-Gruppe in *ortho*-Position zur polymerisierbaren Einheit denkbar.



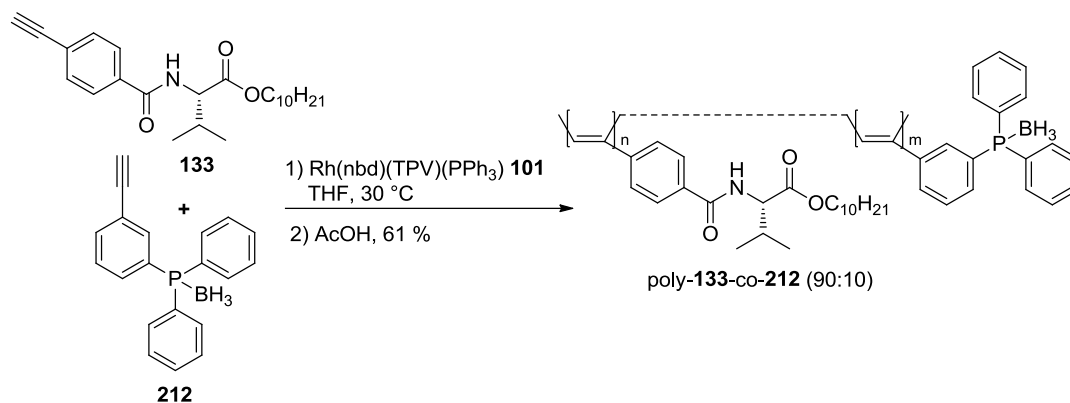
Schema 4.43: Fehlgeschlagene Polymerisation von Monomer **209** als Homo- und Copolymer.

Das nächste und letzte Monomer in der Reihe der Phenyl-Derivate war das *meta*-substituierte Monomer **212**. Dessen Synthese konnte erfolgreich über zwei Stufen mit 80 % Ausbeute durchgeführt werden (Schema 4.44).



Schema 4.44: Synthese des *meta*-Phenyl Monomers **212**.

Die Polymerisation zu Copolymer poly-**133-co-212** mit dem Standardverhältnis (90:10) verlief erfolgreich mit 61 % Ausbeute (Schema 4.45).



Schema 4.45: Darstellung des Copolymers poly-**133-co-212**.

Die chiroptischen Eigenschaften des Copolymers poly-**133-co-212** werden wie bei den Copolymeren zuvor auch von dem chiralen Induktor PAValDec **133** bestimmt (Abbildung 4.20).

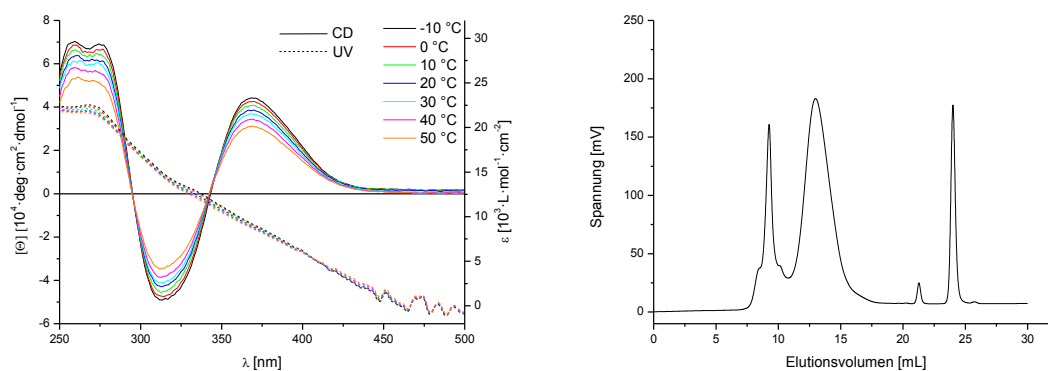
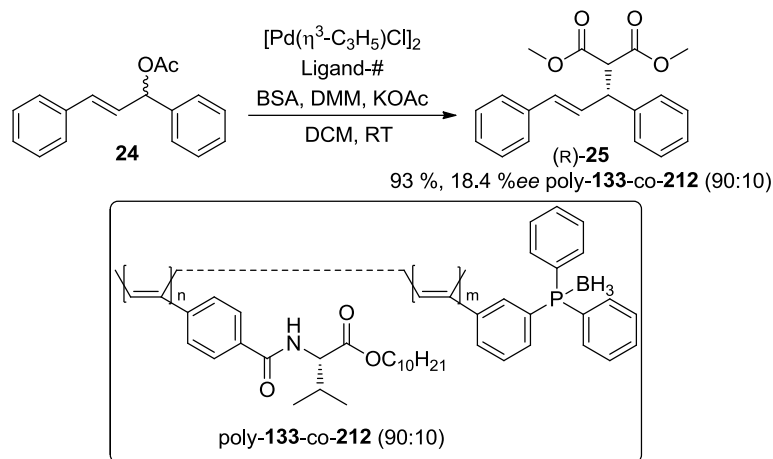


Abbildung 4.20: CD-/UV-Spektrum (links) und GP-Chromatogramm (rechts) poly-**133-co-212** (90:10).

Die anschließende asymmetrische Hydrierung mit poly-**133**-co-**212** lieferte nur racemisches Produkt. Bei der allylischen Substitution hingegen wurde ein Enantiomerenüberschuss von 18.4 %ee für (R)-**25** erreicht (Schema 4.46). Poly-**133**-co-**212** ist somit das erste copolymere Poly(phenyl)acetylen mit deutlichen Enantiomerenüberschüssen.

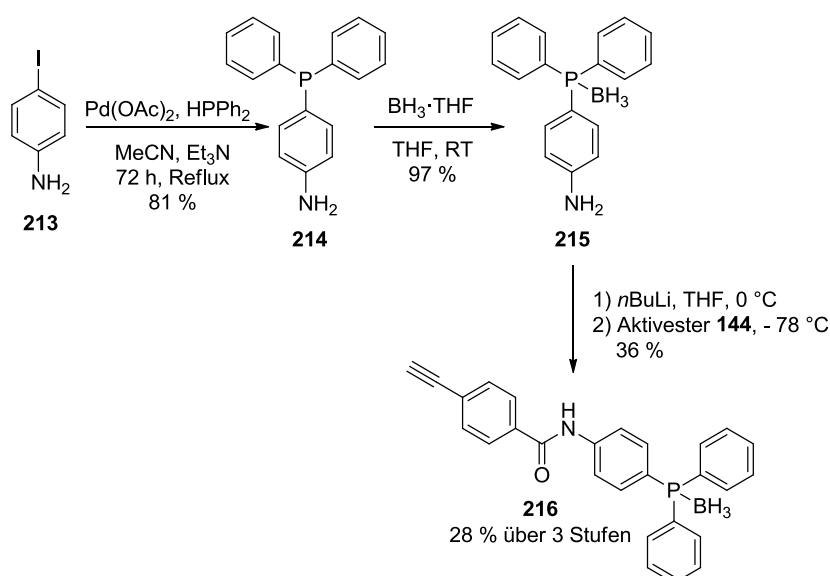


Schema 4.46: Allylische Substitution mit dem dargestellten poly-**133**-co-**212** als Ligand.

Dieses Ergebnis bestätigt die Bemühungen, dass durch Variation des phosphanylierten Monomers ein polymerer Ligand synthetisiert werden kann, dessen Metallkomplexe selektivere Katalysatoren sind. Da die drei möglichen Phenyl-Derivate dargestellt wurden, musste auf andere Derivatisierungsmöglichkeit zurückgegriffen werden. Deshalb sollten zunächst weitere achirale, phosphanylierte Monomere, die strukturell ähnlicher zu PAValDec **133** sind, synthetisiert werden. Die Wahl fiel dabei zunächst auf die Einföhrung einer Amidbindung im Molekül. Diese Amidgruppen sind essenziell für die Stabilisierung der Helix (siehe Kapitel 2.2.2.3).

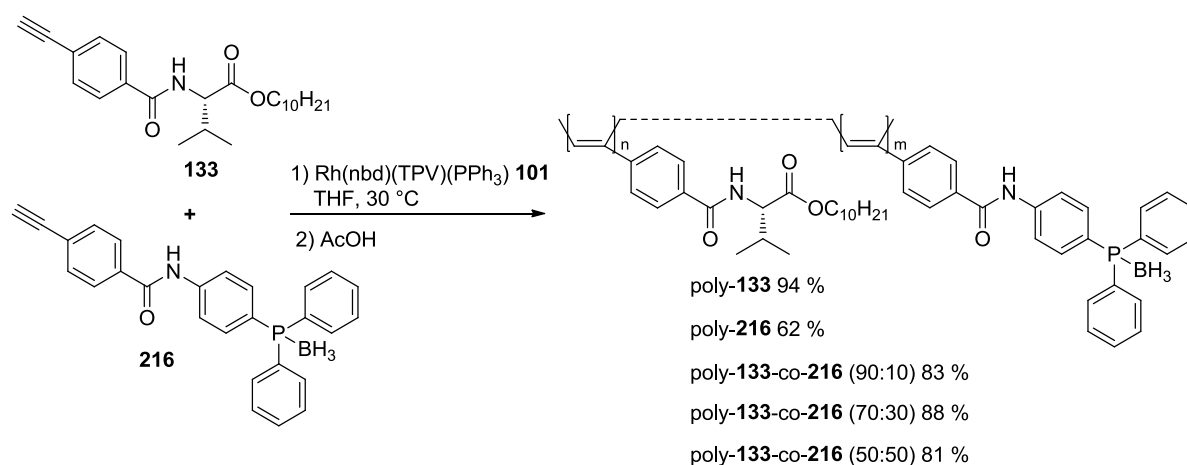
4.5.2 Amid-Derivate

Um das einfachste phosphanylierte Amid-Derivat mit Phenylacetylen-Einheit zu realisieren, musste zunächst das literaturbekannte 4-Diphenylphosphinoanilin **214**^[206] synthetisiert werden (Schema 4.47). Die anschließende Boranierung lieferte den Boran-Komplex **215** in fast quantitativer Ausbeute. Die Amidbildung wurde zunächst mit Aktivester **144** unter DMAP-Aktivierung durchgeführt. Dieses Protokoll führte aber nicht zu Produktbildung. Erst mit Verwendung der Versuchsvorschrift nach MARUOKA ET AL.^[207], die eine vorgelagerte Umsetzung des Anilin-Derivats mit zwei Äquivalenten *n*-BuLi vorsieht, konnte die Reaktion mit Aktivester **144** stattfinden. Das Amid-Derivat **216** konnte ausgehend von 4-Iodanilin **213** in einer drei stufigen Synthese mit 28 % Ausbeute synthetisiert werden (Schema 4.47).



Schema 4.47: Synthese des Amid-Derivats **216** über das literaturbekannte 4-Diphenylphosphinoanilin **214**.^[206]

Im Anschluss wurde das Amid-Derivat **216** und PAValDec **133** als Homopolymere bzw. Copolymere mit verschiedenen Zusammensetzungen polymerisiert (Schema 4.48). Dabei konnten die gewünschten Polymere in guten Ausbeuten erhalten werden.



Schema 4.48: Homopolymere und Copolymere aus dem chiralen Monomer PAValDec **133** und dem achiralen, phosphanylierten Amid-Derivat **216**.

Die chiroptischen Eigenschaften von polymeren Amid-Derivat poly-**133-co-216** unterscheiden sich im Wesentlichen von poly-**133-co-206** im Bereich geringerer Anteile chiraalem Monomer. Bei poly-**133-co-216** (70:30) ist beim Übergang von -10 auf 0 °C ein Wechsel der Helixgängigkeit zu erkennen. Ob poly-**133-co-216** (70:30) bei -10 °C überhaupt eine helikale Überstruktur besitzt ist fraglich. In dem CD-Spektrum ist kein (starker) COTTON-Effekt zu erkennen (Abbildung 4.21, c)). Bei Erhöhung des achiralen Anteils zu poly-**133-co-216** (50:50) ist der charakteristische Verlauf des CD-Spektrums von poly-**133** nicht mehr zu erkennen. Auch dieses Polymer poly-**133-co-216** bildet keinen *sergeant&soldier*-Effekt aus. Ansonsten müsste der Kurvenverlauf der Copolymere dem des Homopolymers entsprechen. Bei poly-**133-co-216** (50:50) existiert jedoch ein anderer Kurvenverlauf und auch ein reversibler, temperaturabhängiger Verlust der Helixgängigkeit (Abbildung 4.21).

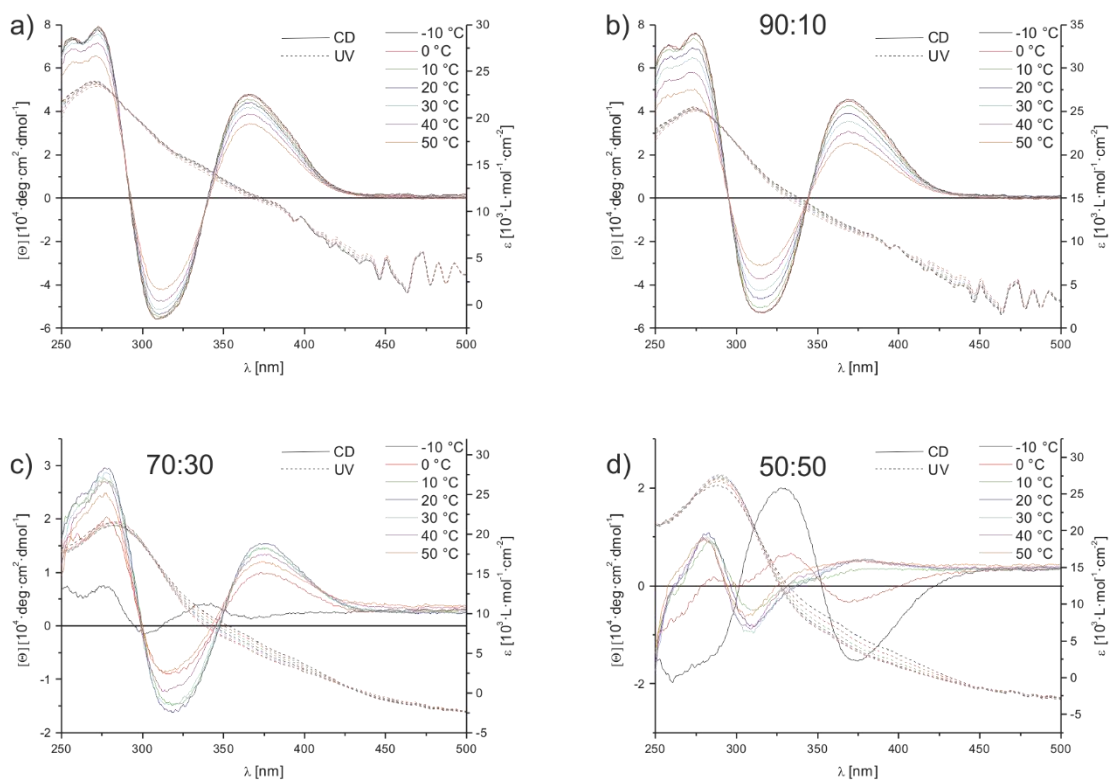
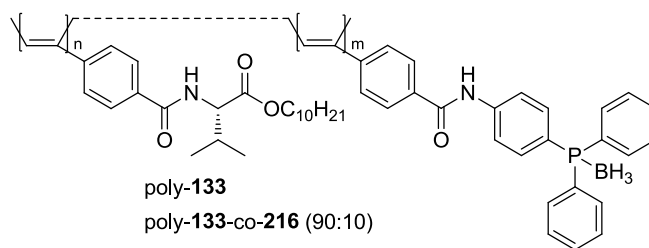
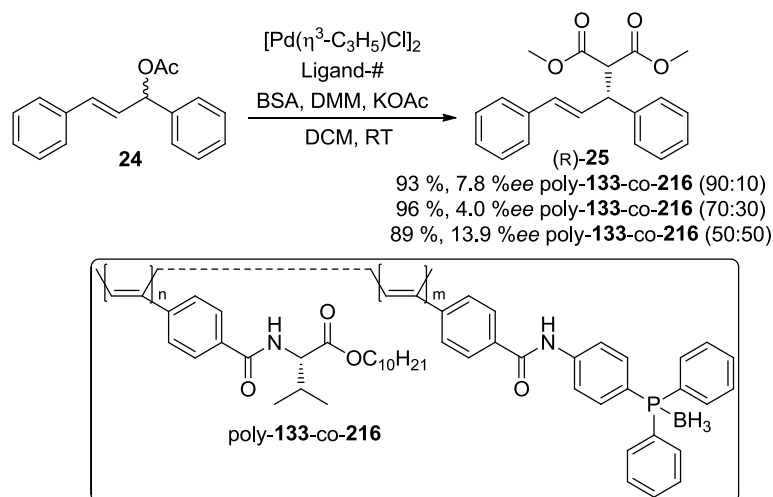


Abbildung 4.21: Vergleich der CD-/UV-Spektren von a) poly-133 , b) poly-133-co-216 (90:10), c) poly-133-co-216 (70:30), d) poly-133-co-216 (50:50).

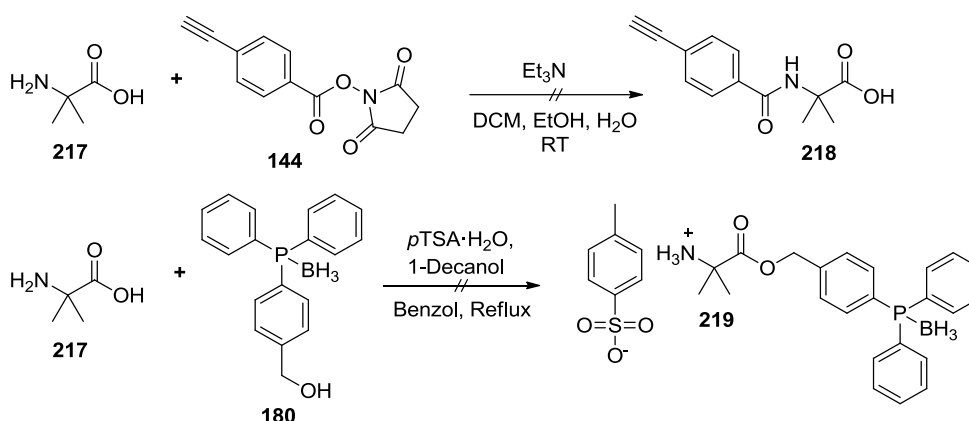
Obwohl poly-**133-co-216** keinen *sergeant&soldier*-Effekt ausbildet, wurde es trotzdem als Ligand in den Katalysen eingesetzt. Die asymmetrische Hydrierung lieferte das Produkt mit nur geringsten Enantiomerenüberschüssen. Bei der allylischen Substitution konnte das Produkt (R)-**25** mit geringen Enantiomerenüberschüssen gebildet werden, die jedoch nicht mit dem Gehalt an chiralem Monomer in der Copolymerzusammensetzung korrelieren (Schema 4.49). So wurden 7.8 %ee für poly-**133-co-216** (90:10), 4.0 %ee für poly-**133-co-216** (70:30) und 13.9 %ee für poly-**133-co-216** (50:50) erreicht. Damit erreicht das Polymer (50:50) den höchsten erzielten Enantiomerenüberschuss trotz der geringsten Güte der Helixgängigkeit. Auch hier muss erwähnt werden, dass die gemessenen CD-Spektren sich auf die Borangeschützten Polymere beziehen und damit nicht unbedingt auf die tatsächlich während der Katalyse auftretenden Spezies übertragbar sind.



Schema 4.49: Allylische Substitution mit den dargestellten poly-**133-co-216** verschiedener Zusammensetzungen.

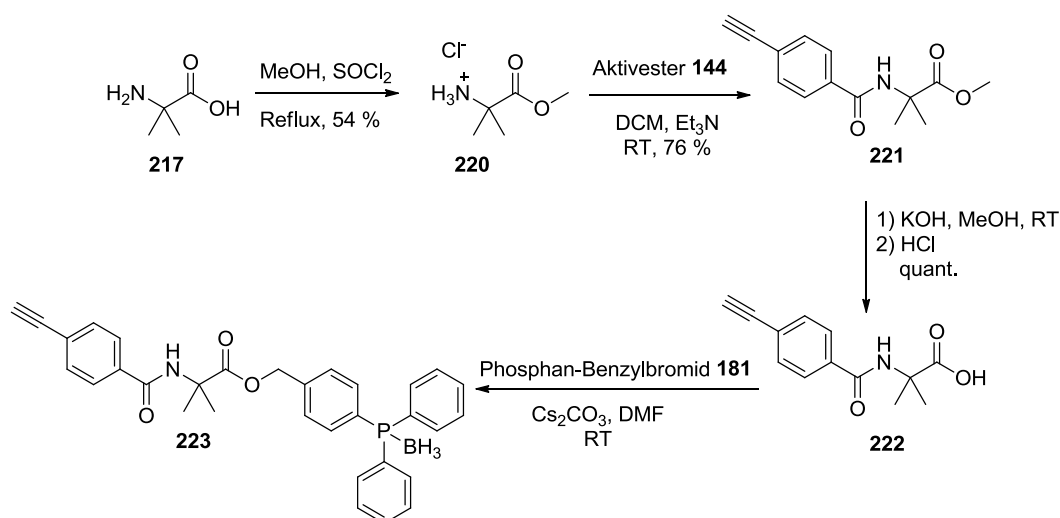
Die Suche nach einem geeigneten phosphanylierten Monomer erwies sich als sehr zeitaufwendig. Deshalb wurden die folgenden Monomere alle in einem Verhältnis von 90:10 mit PAValDec **133** polymerisiert. Erst bei Fund eines selektiven Ligandensystems sollte die Copolymer-Zusammensetzung variiert werden.

Da PAValDec **133** und das Amid-Derivat **216** ebenso kein *sergeant&soldier*-Polymer ausbilden, wurden weitere Amid-Derivate entworfen. Um eine möglichst große strukturelle Ähnlichkeit zu PAValDec **133** zu schaffen wurde zur Aminosäure-Grundstruktur zurückgekehrt. Als achirale Aminosäure wurde Aminoisobuttersäure **217** gewählt. Weder die direkte Umsetzung von Aminoisobuttersäure **217** mit Aktivester **144**, noch die FISCHER-veresterung mit Aminoalkohol **180** waren erfolgreich (Schema 4.50). Hierbei konnte jeweils nur die Edukte reisoliert werden. Ein wahrscheinlicher Grund ist die schlechte Löslichkeit von Aminoisobuttersäure **217** in organischen Lösemitteln.



Schema 4.50: Versuche der Amidbildung bzw. FISCHER-veresterung von Aminoisobuttersäure **217**.

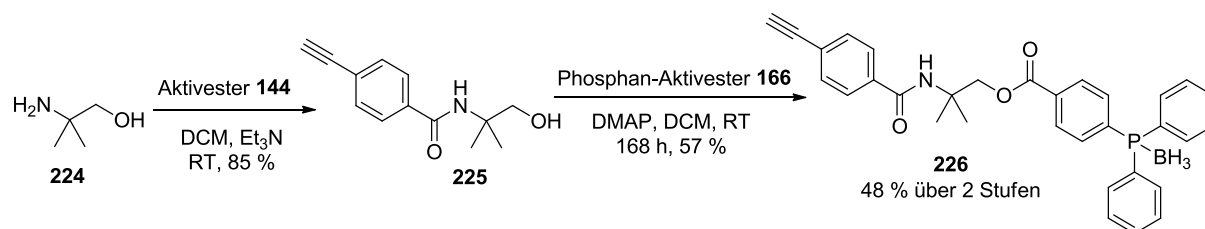
Zur Verbesserung der Löslichkeit wurde zunächst der literaturbekannte Aminoisobuttersäuremethylester **220** synthetisiert (Schema 4.51).^[208]



Schema 4.51: Durchgeführte Syntheseroute zum phosphanylierten Aminoisobuttersäure-Monomer **223**. Das Produkt konnte aus dem Reaktionsgemisch nicht isoliert werden.

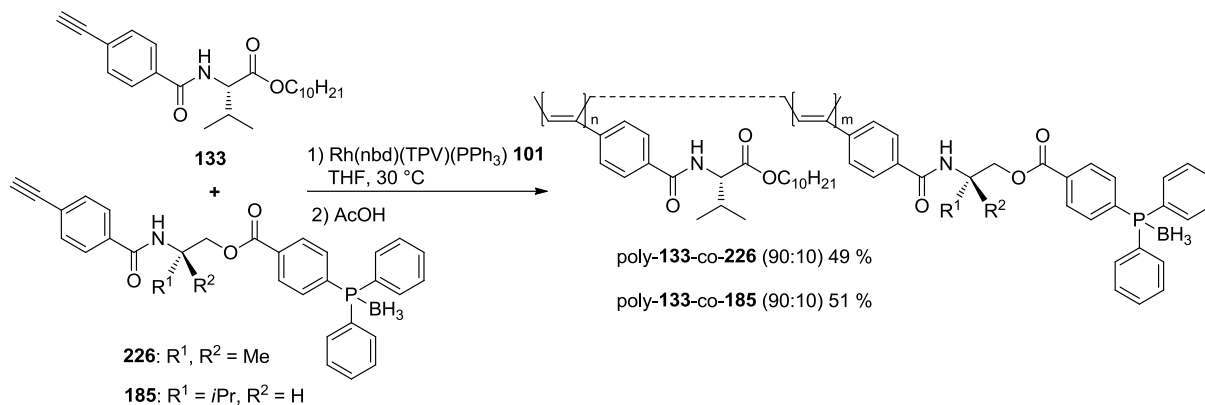
Der so erhaltene Aminoisobuttersäuremethylester **220** wurde mit Aktivester **144** umgesetzt. Anschließende Verseifung führte zur freien Säure **222** in quantitativer Ausbeute. Die geplante Veresterung über Aktivierung der Säure mittels CDI oder EDC lieferte kein Produkt **223**. In der nachfolgenden Veresterung über das Carboxylat mit Phosphan-Benzylbromid **181** konnte das Produkt **223** zwar synthetisiert werden, die dabei gebildeten Nebenprodukte konnten jedoch nicht abgetrennt werden (Schema 4.51). Somit ist das phosphanylierte Aminoisobuttersäure-Monomer **223** das erste Monomer, dessen Darstellung nicht erfolgreich war.

Um eine möglichst ähnliche Monomerstruktur noch realisieren zu können, wurde dieselbe Strategie wie in Kapitel 4.4.3 verfolgt. Statt der Aminosäure wurde der entsprechende Aminoalkohol 2-Amino-2-methylpropanol **224** verwendet. Nach vorangestellter Amidbildung mit Aktivester **144** konnte der freie Alkoholrest mit Phosphan-Aktivester **166** verestert werden (Schema 4.52).



Schema 4.52: Synthese von PAamp(PPh₃-BH₃) **226** aus 2-Amino-2-methylpropanol **224**.

Im Anschluss wurde die Polymerisation von PAmp(PPh₃-BH₃) **226** mit PAValDecv **133** durchgeführt. Ebenso wurde das aus Kapitel 4.4.3 bekannte PAValinol(PPh₃-BH₃) **185**, das als Homopolymer kein helikal-chirales Polymer ergibt, mit PAValDec **133** copolymerisiert (Schema 4.53).



Schema 4.53: Polymerisation der beiden phosphanylierten Monomere **226** und **185** mit PAValDec **133**.

Im Vergleich zu den zuvor vorgestellten Polymeren fällt auf, dass sowohl poly-**133**-co-**226** als auch poly-**133**-co-**185** Polymerisationsausbeuten von nur rund 50 % erreichen. Das spricht dafür, dass diese phosphanylierten Monomere die Polymerisation stark hindern. Auch hier wurden die erhaltenen Polymere (Abbildung 4.22) auf deren chiroptische Eigenschaften untersucht. Die Analyse der Drehwerte $[\alpha]_{589}^{20} = +571.8$ und $[\alpha]_{589}^{20} = +594.0$ für poly-**133**-co-**226** bzw. poly-**133**-co-**185** deuten auf eine helikal-chirale Überstruktur hin. (Die CD-Spektren von poly-**133**-co-**226** bzw. poly-**133**-co-**185** können an dieser Stelle nicht verglichen werden, da bei der Messung von poly-**133**-co-**226** fehlerhafte Daten erzeugt wurden).

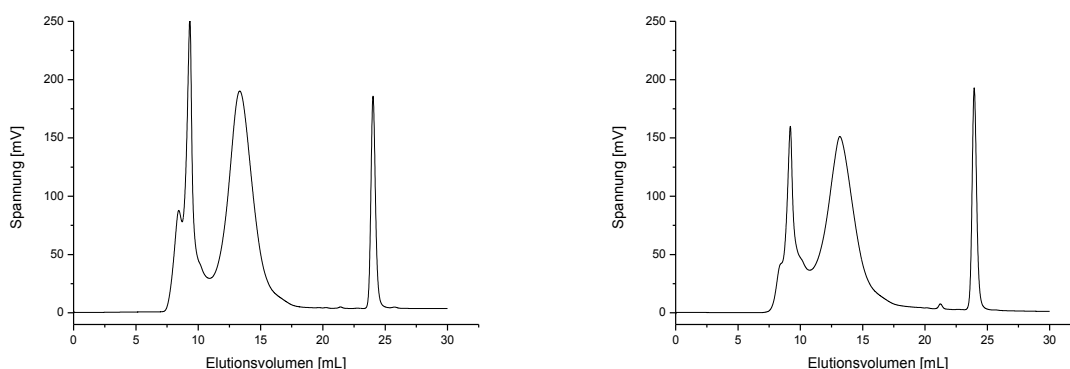
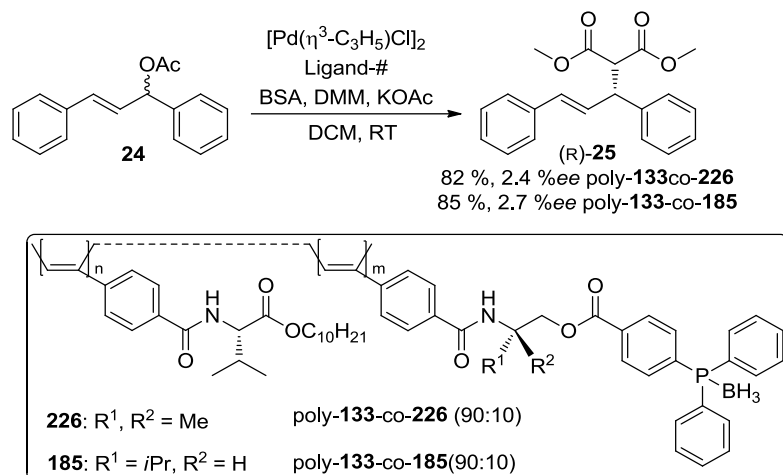


Abbildung 4.22: GP-Chromatogramme von poly-**133**-co-**226** (links) und poly-**133**-co-**185** (rechts).

Nach erfolgreicher Polymerisation und der Bestimmung der optischen Eigenschaften wurden die Polymere als Liganden eingesetzt. Die asymmetrische Hydrierung sowie die allylische Substitution lieferte mit poly-**133**-co-**226** bzw. poly-**133**-co-**185** als Liganden nur geringste Enantiomerenüberschüsse (Schema 4.54).

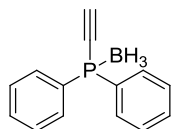


Schema 4.54: Allylische Substitution mit den dargestellten poly-**133**-co-**226** und poly-**133**-co-**185**.

Die Verwendung des Amid-Strukturmotivs in den achiralen, phosphanylierten Monomeren führte weder zur Ausbildung eines *sergeant&soldier*-Effekts, noch zur Generierung eines selektiveren Liganden. Da außerdem die konstitutionelle Breite dieses Motivs ausgeschöpft schien, musste auf ein anderes Strukturmotiv zurückgegriffen werden. Die Biphenyle, die nur phenyloge Derivate zu den Phenyl-Derivaten darstellen, erschienen als eine geeignete Wahl. Nicht zuletzt durch die bereits erfolgreiche Anwendung eines Biphenyl-Motivs bei den Poly(chinoxalinen) durch SUGINOME.^[112]

Abschließend zu diesem Kapitel sind in Abbildung 4.23 alle dargestellten Phenyl- und Amid-Derivate aufgeführt. Die Phenyl- und Amid-Derivate wurden allesamt als Copolymer mit PAValDec **133** dargestellt. Alle untersuchten Copolymere waren helikal-chiral. Die Angaben beziehen sich auf die Copolymere mit den Zusammensetzungen (90:10).

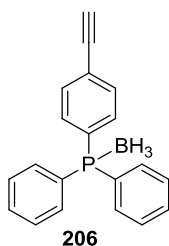
Ethinyldiphenylphosphan



194

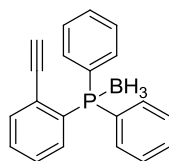
~~Polymerisation~~

Phenyl-Derivate



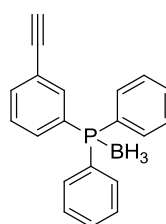
206

Polymerisation 90 %
allyliche Substitution 95 %, 3.1 %ee



209

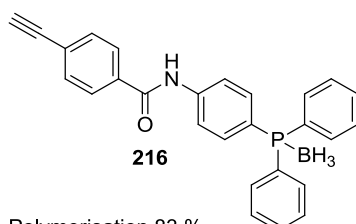
~~Polymerisation~~



212

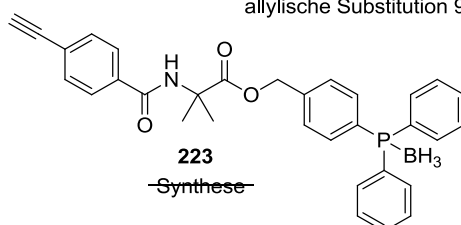
Polymerisation 61 %
allyliche Substitution 93 %, 18.4 %ee

Amid-Derivate



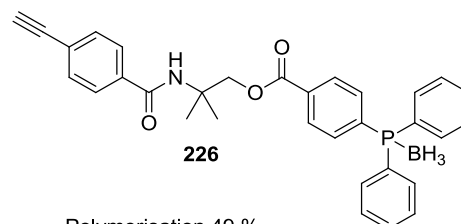
216

Polymerisation 83 %
allyliche Substitution 93 %, 7.8 %ee



223

~~Synthese~~



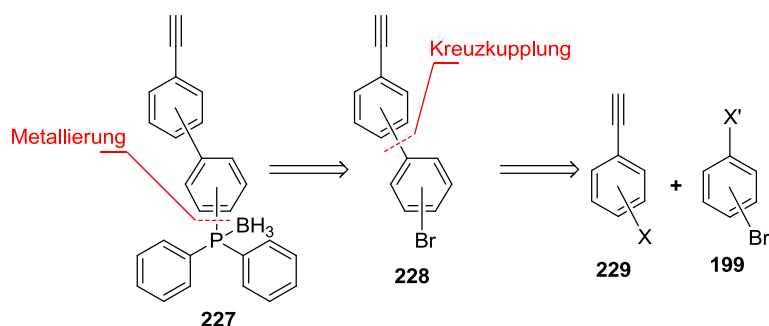
226

Polymerisation 49 %
allyliche Substitution 82 %, 2.4 %ee

Abbildung 4.23: Gesamtdarstellung aller bearbeiteten Phenyl- und Amid-Derivate.

4.5.3 Biphenyl Derivate

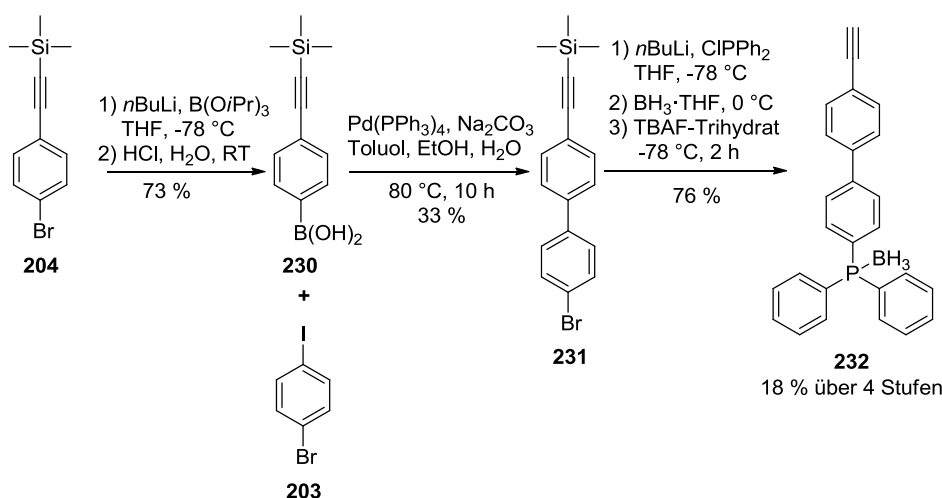
Um ein Biphenyl-Derivat **227** realisieren zu können, werden die bereits in Schema 4.37 vorgestellten Schlüsselschritte wieder benötigt. Da nur wenig Literatur zur Kupplung zu phosphanylierten Biphenylen existiert, wird die Phosphanylierung den abschließenden Syntheseschritt darstellen. Damit muss der bromierte Biphenylvorläufer **228** in einer Kreuzkupplung zugänglich gemacht werden. Somit ergeben sich die Phenyle **229** und **199**. Um die klassischen Kupplungsprotokolle (KUMADA, NEGISHI, SUZUKI) anwenden zu können, müssen die funktionelle Gruppen X und X' ein Metallatom bzw. ein Halogen darstellen. Dabei muss das Halogenid X bzw. X' selektiv vor dem Bromid in **199** abreagieren, um mehrfache Kupplungen oder ungewünschte Nebenprodukte zu vermeiden (Schema 4.55).



Schema 4.55: Retrosyntheschema der Biphenyl-Derivate **227**. Dabei wurden als Schlüsselschritte die Metallierung bzw. Kreuzkupplung zum Biphenyl-Grundgerüst ausgemacht.

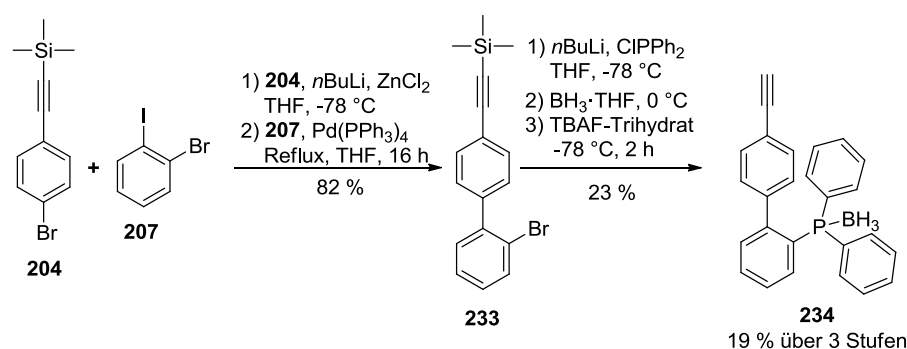
Das allgemeine Biphenyl-Monomer **227** kann in insgesamt neun verschiedenen Monomeren realisiert werden. Dabei sollen zunächst erste Monomere hergestellt, polymerisiert und in der Katalyse getestet werden. Die so erhaltenen Ergebnisse sollen Rückschlüsse für die daraufhin zu realisierenden Monomere bieten. Ein möglichst idealer Abstand und Winkel zwischen Rückgrat bzw. polymerisierbarer Einheit und Phosphan-Gruppe soll somit experimentell bestimmt werden.

Der erste synthetisierte Vertreter, das 4-4'-Biphenyl-Derivat **232**, konnte über 4 Stufen (inklusive SONOGASHIRA) mit 18 % Ausbeute synthetisiert werden. In diesem Fall wurde die SUZUKI-Kupplung^[209] genutzt, um den bromierten Vorläufer **231** darzustellen (Schema 4.56).



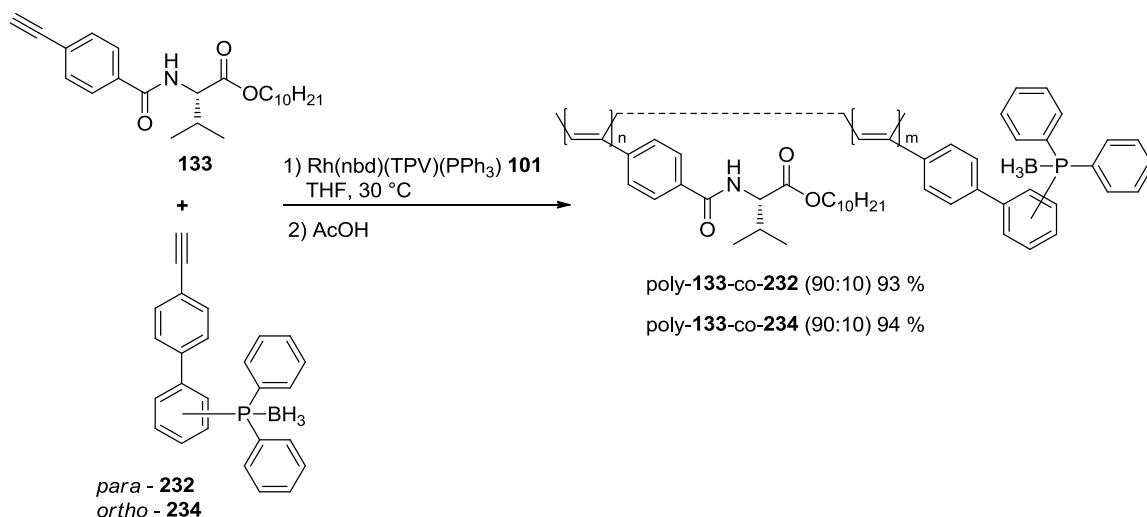
Schema 4.56: Synthese des 4-4'-Biphenyl-Derivats **232** über eine SUZUKI-Kupplung.^[209]

Die Synthesesequenz der Lithiierung bzw. Synthese der Boronsäure und der anschließenden SUZUKI-Kupplung liefert für die hier verwendeten Verbindungen nur geringe Ausbeuten. Der Hauptgrund ist die TMS-Ethynyl-Gruppe, die durch Carbonate in Verbindung mit Wasser oder Alkoholen geschützt wird. Deshalb wurden weitere Kupplungsprotokolle ausgetestet. Dabei hat die NEGISHI-Kupplung^[210] wesentlich höhere Ausbeuten ermöglicht (Schema 4.57).



Schema 4.57: Synthese des 4,2'-Biphenyl-Derivats **234** über eine NEGISHI-Kupplung.^[210]

Das 4,2'-Biphenyl-Derivat **234** konnte somit in 19 % Ausbeute über 3 Stufen synthetisiert werden. Die beiden Biphenyl-Monomere **232** und **234** wurden mit dem Induktor PAValDec **133** copolymerisiert. Die daraus resultierenden Copolymere konnten mit guten Ausbeuten erhalten werden. (Schema 4.58). Das Copolymer poly-**133-co-234** wies im ^{31}P -NMR-Spektrum keinerlei Signale auf. Das phosphanylierte Monomer **234** muss aber allein schon durch die Masse des erhaltenen Copolymers eingebaut worden sein. Grund für das fehlende Signal im NMR-Spektrum kann die niedrige transversale Relaxationszeit im Polymer sein.



Schema 4.58: Polymerisation der beiden phosphanylierten Monomere **232** und **234** mit PAValDec **133**.

Die CD-Spektren von poly-**133-co-232** und poly-**133-co-234** zeigen den Kurvenverlauf der PAValDec **133** basierten Copolymere (Abbildung 4.24).

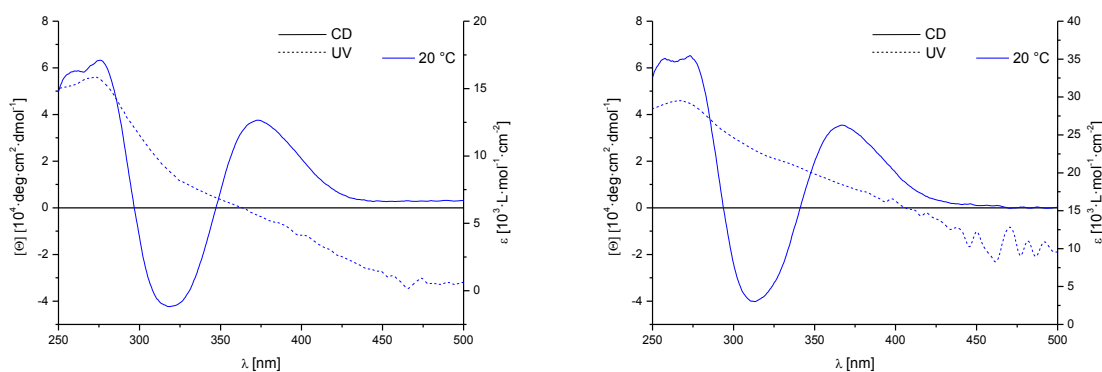
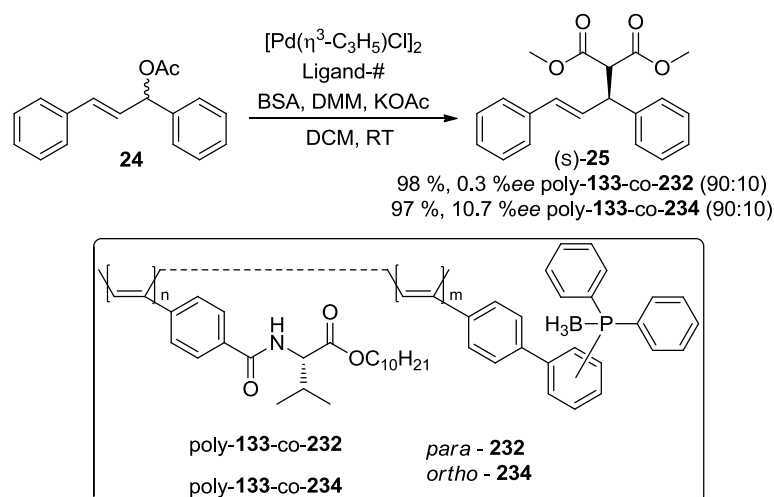


Abbildung 4.24: CD/UV-Spektren für poly-**133-co-232** (links) und poly-**133-co-234** (rechts) bei 20 °C.

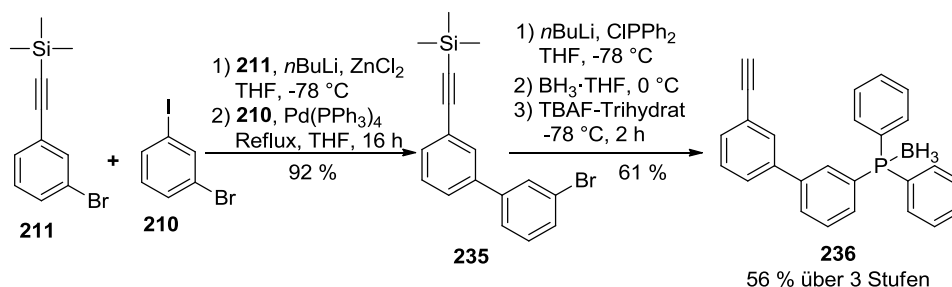
Die asymmetrische Hydrierung mit poly-**133**-co-**232** als Liganden lieferte racemisches Produkt. Im Fall von poly-**133**-co-**234** konnte bei der asymmetrischen Hydrierung keinerlei Umsatz festgestellt werden. Hier lag die Vermutung nahe, dass die Phosphan-Gruppe zu stark vom Rest des Polymers abgeschirmt wird. Das würde auch die fehlenden Signale im ^{31}P -NMR-Spektrum erklären. Die Phosphan-Gruppe muss ins Polymer eingebaut worden sein, da poly-**133**-co-**234** in der allylischen Substitution einen Enantiomerenüberschuss von 10.7 %ee für (s)-**25** erreichen konnte. Poly-**133**-co-**232** erzeugte auch hier racemisches Produkt (Schema 4.59).



Schema 4.59: : Allylische Substitution mit den dargestellten poly-**133**-co-**232** und poly-**133**-co-**234** als Liganden.

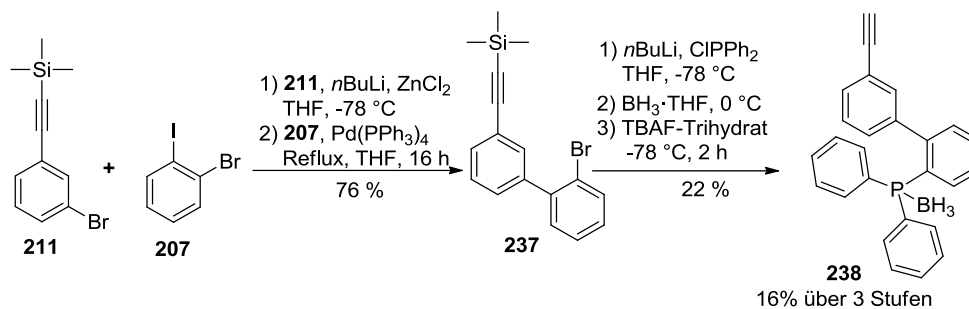
Mit den Ergebnissen aus Schema 4.59 kann die Vermutung bestätigt werden, dass für einen erfolgreichen Chiralitätstransfer die Phosphan-Gruppe nicht senkrecht zum Polymerrückgrat stehen darf. Deshalb wurden weitere Biphenyl-Derivate synthetisiert und polymerisiert.

Die Synthese des 3,3'-Biphenyl-Derivats **236** gelang über 3 Stufen mit 56 % Ausbeute (Schema 4.60).



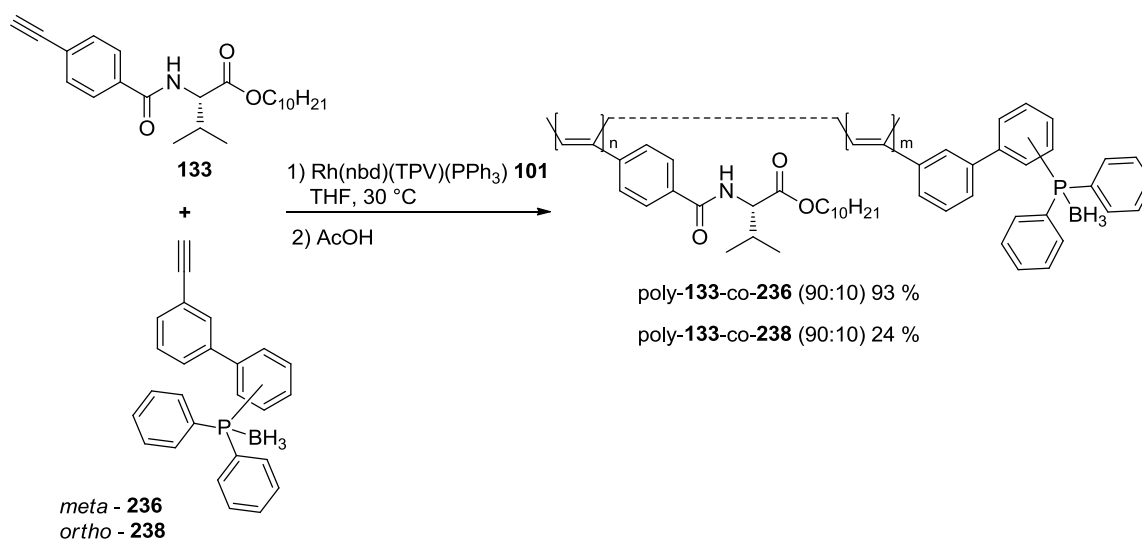
Schema 4.60: Synthese des 3,3'-Biphenyl-Derivats **236**.

Die Synthese des 3,2'-Biphenyl-Derivats **238** erfolgte über 3 Stufen mit 16 % Ausbeute (Schema 4.61). Auch hier macht sich der Trend bemerkbar, dass die Ausbeuten für phosphanylierte Monomere in *ortho*-Position viel geringer ist als in *meta*- oder *para*-Position.



Schema 4.61: Synthese des 3,2'-Biphenyl-Derivats **238**.

Die Polymerisation zu poly-**133-co-236** lieferte Polymer in sehr guter Ausbeute. Das 3,2'-Biphenyl-Derivat **238** konnte nur mit geringen Ausbeuten als Homo- oder Copolymer dargestellt werden (Schema 4.62).



Schema 4.62: Polymerisation der beiden phosphanylierten Monomere **236** und **238** mit PAValDec **133**.

Durch die niedrige Polymerausbeute von poly-**133-co-238** wurde dieses Polymer nicht weiter auf dessen chiroptische Eigenschaften und Eignung als Ligand untersucht. Die helikale Überstruktur von poly-**133-co-236** konnte mittels CD-Spektroskopie bestätigt werden (Abbildung 4.25).

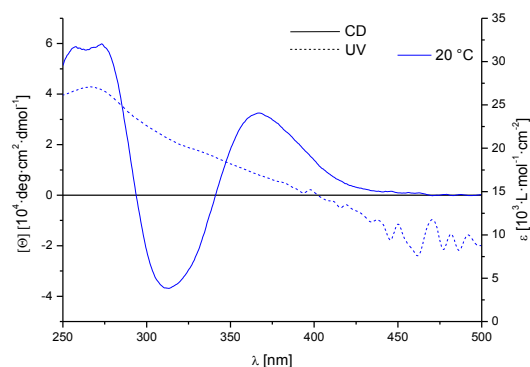
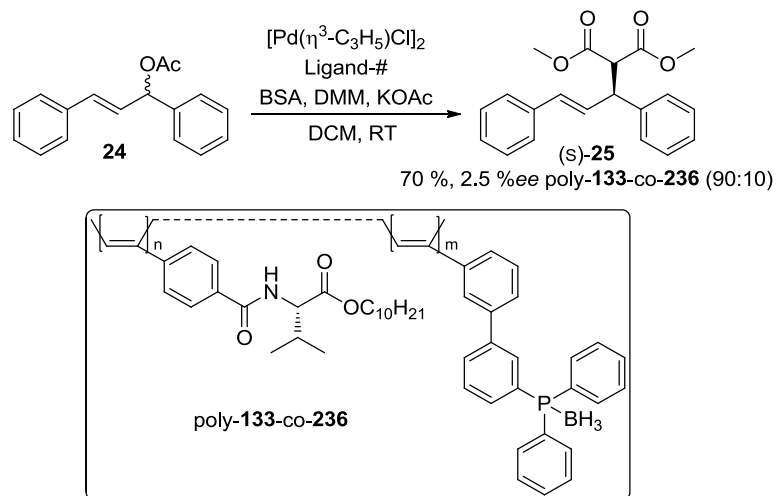


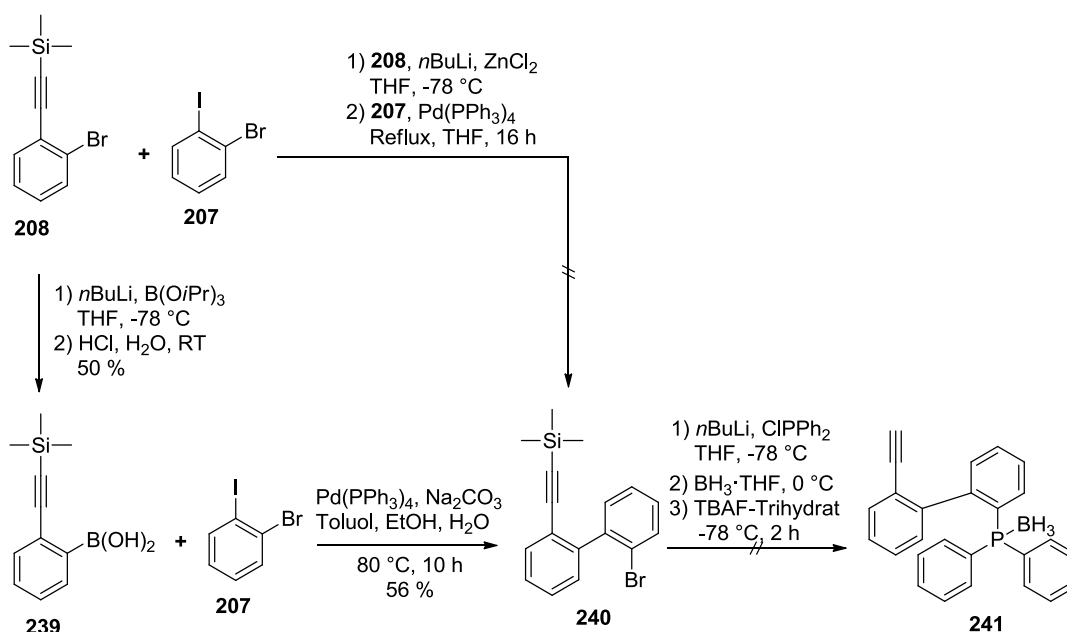
Abbildung 4.25: CD/UV-Spektrum für poly-**133-co-236** bei 20 °C.

Die asymmetrische Hydrierung und die allylische Substitution konnten mit Ligand poly-**133-co-236** lediglich geringste Enantiomerenüberschüsse liefern (Schema 4.63).



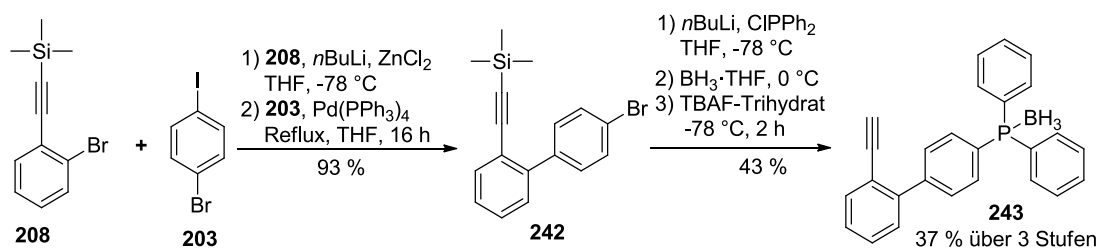
Schema 4.63: Allylische Substitution mit dem dargestellten poly-**133-co-236** als Liganden.

Da auch das 3,3'-Biphenylderivat **236** nicht den gewünschten Erfolg gebracht hatte, wurden weitere Biphenyl-Derivate synthetisiert. Das 2,2'-Biphenyl-Derivat **241** sollte über die mittlerweile standardisierte Syntheseroute dargestellt werden. Die NEGISHI-Kupplung zu der bromierten Monomervorstufe **240** lieferte ein Produktgemisch, welches mit den vorhandenen Methoden nicht aufgetrennt werden konnte. Um zur bromierten Monomervorstufe **240** zu gelangen, musste zunächst *ortho*-Trimethylsilyl-ethinylphenylboronsäure **239** synthetisiert und in einer SUZUKI-Kupplung umgesetzt werden. Die Synthese von 2,2'-Biphenyl-Derivat **241** gelang jedoch nicht (Schema 4.64). Auf der Stufe der Boranierung zeigte sich durch NMR-Experimente, dass das Boran nicht vom Phosphan komplexiert wurde, sondern stattdessen mit dem geschützten Acetylen reagierte.



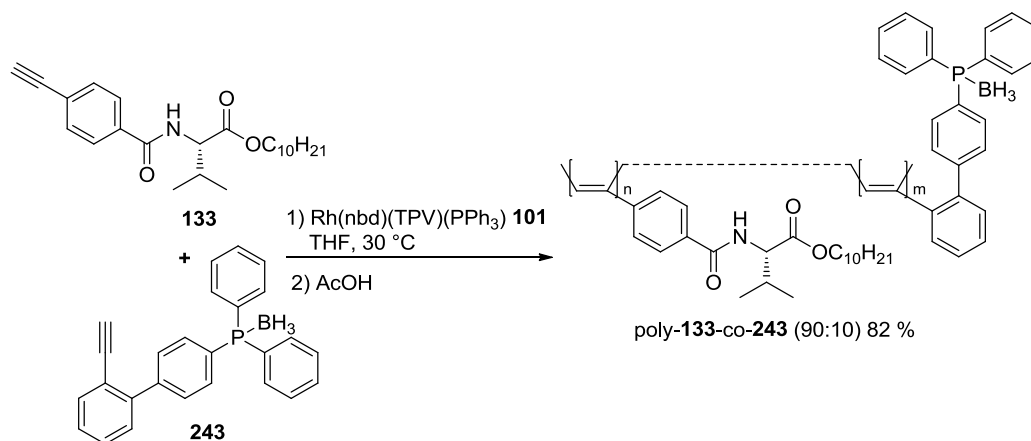
Schema 4.64: Durchgeführte Syntheseroute zu 2,2'-Biphenyl-Derivat **241**. Die Synthese scheiterte daran, dass die Phosphan-Schützung durch Boran nicht erfolgreich war.

Um die Phosphan-Gruppe in möglichst geringem Abstand zum Polymerrückgrat anbringen zu können, wurde ein weiteres Biphenyl-Derivat synthetisiert. Das 2,4'-Biphenyl-Derivat **243** wurde über 3 Stufen mit 37 % Gesamtausbeute erhalten (Schema 4.65).



Schema 4.65: Synthese des 4,2'-Biphenyl-Derivats **243**.

Nach der erfolgreichen Synthese des Monomers **243** wurde anschließend dessen Polymerisation durchgeführt (Schema 4.66). Das ³¹P-NMR-Spektrum von poly-**133-co-243** zeigte ebenso keinerlei Phosphor-Signale.



Schema 4.66: Polymerisation des phosphanylierten Monomers **243** mit PAValDec **133**.

Das CD-Spektrum von poly-**133-co-243** bestätigt auch hier das Vorhandensein einer helikalen Überstruktur (Abbildung 4.26).

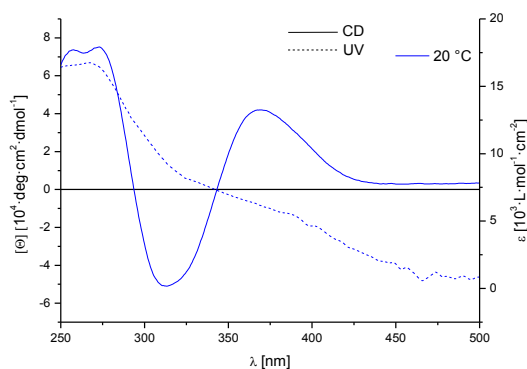
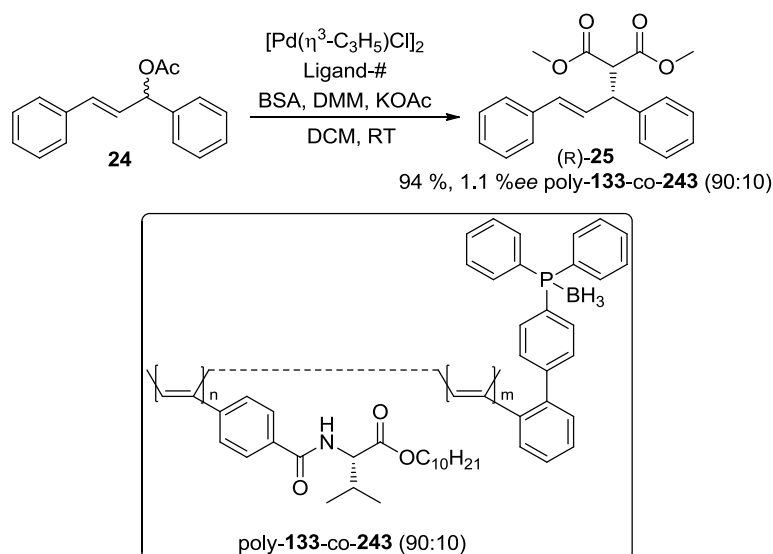


Abbildung 4.26: CD/UV-Spektrum für poly-**133-co-243** bei 20 °C.

Die asymmetrische Hydrierung und die allylische Substitution mit Ligand poly-**133-co-243** lieferte nur racemisches Produkt (Schema 4.67).

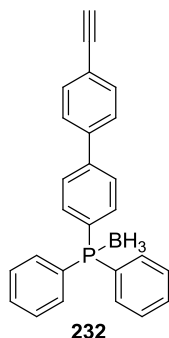


Schema 4.67: Allylische Substitution mit dem dargestellten poly-**133-co-243** als Liganden.

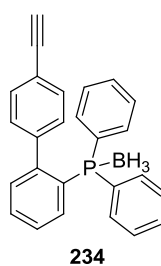
Da auch das Strukturmotiv der Biphenyle nicht den erwünschten Erfolg gebracht haben, beschäftigt sich das nächste Kapitel mit neuen phosphanylierten Derivaten.

Abschließend zu diesem Kapitel sind in Abbildung 4.27 alle dargestellten Biphenyl-Derivate aufgeführt. Die Biphenyl-Derivate wurden allesamt als Copolymer mit PAValDec **133** dargestellt. Alle untersuchten Copolymere waren helikal-chiral.

4-Biphenyle

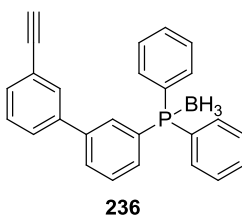


Polymerisation 93 %
allylische Substitution 98 %, 0.3 %ee

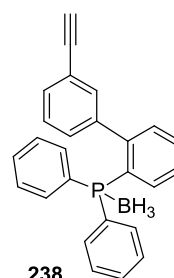


Polymerisation 94 %
allylische Substitution 97 %, 10.7 %ee

3-Biphenyle

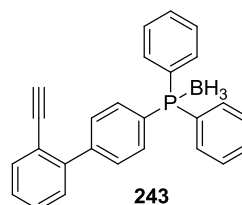
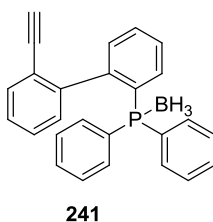


Polymerisation 93 %
allylische Substitution 70 %, 2.5 %ee



Polymerisation 24 %

2-Biphenyle

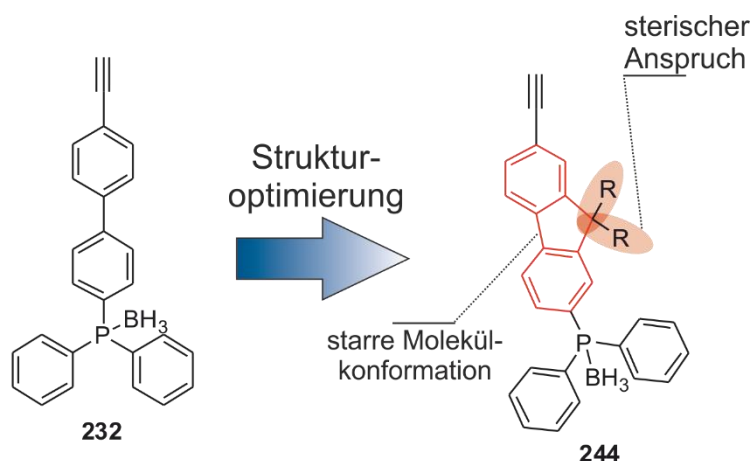


Polymerisation 82 %
allylische Substitution 94 %, 1.1 %ee

Abbildung 4.27: Gesamtdarstellung aller bearbeiteten Biphenyl-Derivate.

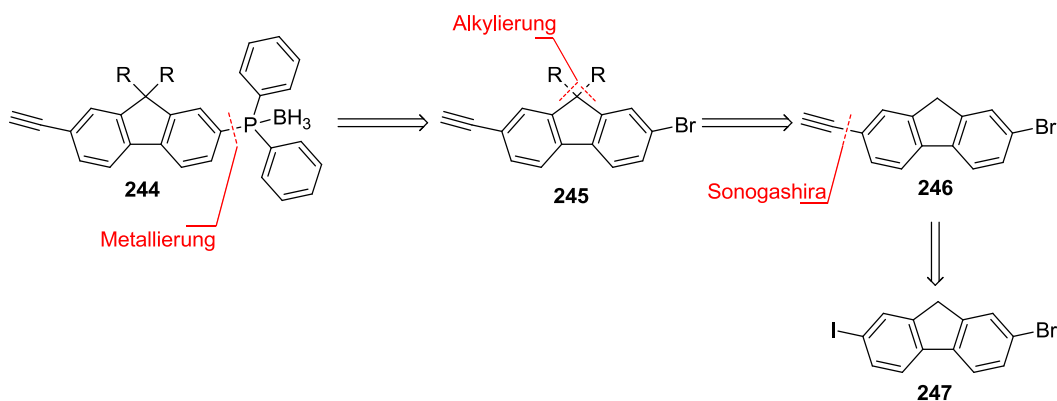
4.5.4 Fluoren-Derivate (7-Position)

Ein weiteres aromatisches Grundgerüst, was für den Einsatz als phosphanyliertes Monomer einfach zugänglich ist, stellt die Stoffklasse der Fluorene dar. Die Vorteile der Fluorene gegenüber den Biphenyl-Derivaten sind in Schema 4.68 dargestellt. So hat das Molekülgrundgerüst eine geringere konformelle Freiheit und zudem keinen linearen Aufbau. Die Ergebnisse aus den vorigen Kapiteln weisen darauf hin, dass der Chiralitätstransfer bei Monomeren mit linearer Anordnung der Acetylen- und Phosphangruppe sehr gering ist. Ein weiteres Merkmal der Fluoren-Derivate ist die derivatisierbare 9-Position. Diese führt zu einem erhöhten sterischen Anspruch. Die Auswirkung eines erhöhten sterischen Anspruchs (in dieser Position) müssen jedoch erst bestimmt werden.



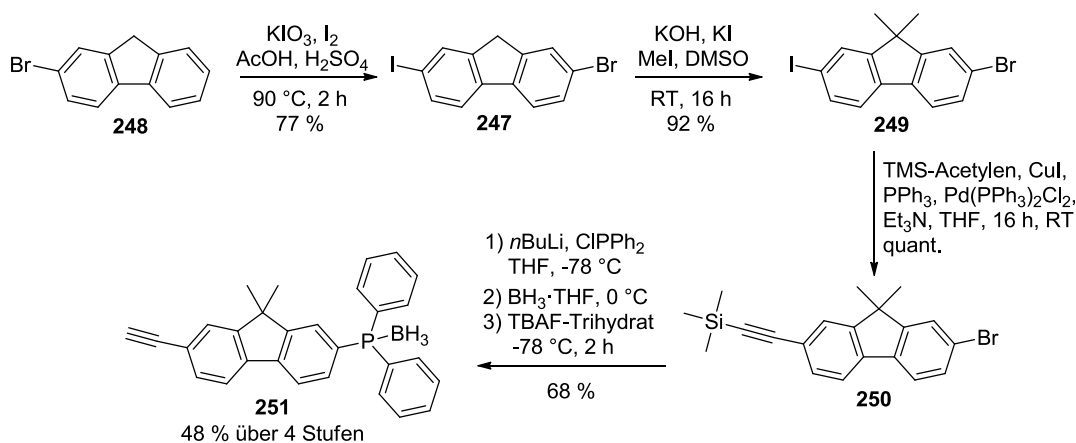
Schema 4.68: Strukturoptimierung des 4,4'-Biphenyl-Derivats **232** hin zum allgemeinen Fluoren-Derivat **244**.

Die retrosynthetische Darstellung des Fluoren-Derivats **244** besteht wieder aus einer Metallierung gefolgt von einer Phosphanylierung als finalen Schritt. Der bromierte Monomervorläufer **245** wird über eine Alkylierungsreaktion erhalten. Diese Alkylierung kann nicht als letzter Syntheseschritt durchgeführt werden, da bei einem Halogen-Metall-Austausch die Deprotonierung der 9-Position bei **246** zu weiteren Nebenreaktionen führen würde. Das 9,9'-H-Fluoren-Derivat **246** ist zugänglich über eine selektive SONOGASHIRA-Kupplung des unsymmetrisch halogenierten Fluorenderivats **247** (Schema 4.69).



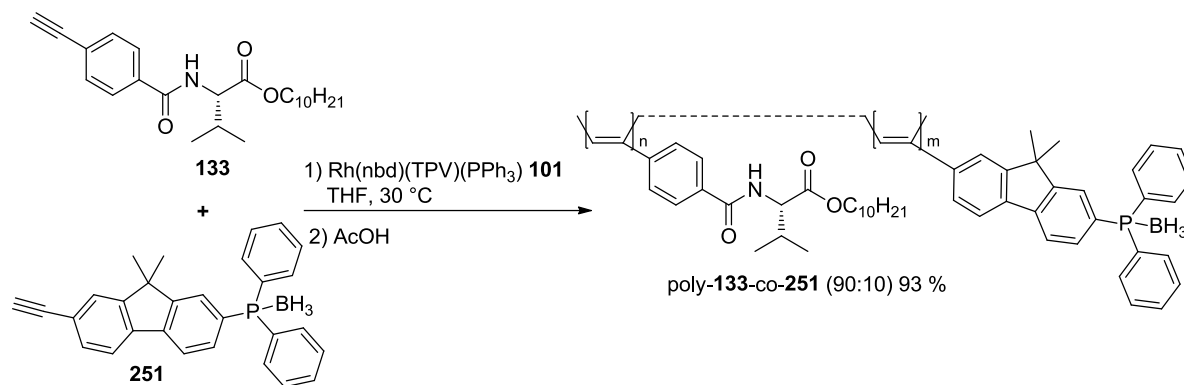
Schema 4.69: Retrosynthetische Zerlegung des Fluoren-Monomers **244**.

Ausgehend von dem kommerziell erhältlichen 2-Bromfluoren **248** wurde das literaturbekannten 2-Brom-7-iodfluoren **247**^[211] über eine Iodierung dargestellt. Nach anschließender vollständiger Methylierung der 9-Position zu literaturbekannten **249**^[212] wurde das Fluorenylacetylen **250**^[213] aus der SONOGASHIRA-Kupplung erhalten. Die Metallierung und Phosphanylierung lieferte das das Produkt **251** über insgesamt 4 Stufen in 48 % Ausbeute (Schema 4.70).



Schema 4.70: Synthese des phosphanylierten Fluoren-Derivats **251** über dessen literaturbekannte Vorläufer.

Die anschließende Copolymerisation zu poly-**133-co-251** ergab Polymer in sehr guter Ausbeute (93 %) (Schema 4.71).



Schema 4.71: Polymerisation des phosphanylierten Fluoren-Monomers **251** mit PAValDec **133**.

Auch von diesem Copolymer (poly-**133-co-251**) wurde ein CD-Spektrum angefertigt. Dabei ergibt sich ebenfalls der Kurvenverlauf des Homopolymers PPAValDec poly-**133** analog zu den bei den zuvor behandelten Copolymeren (Abbildung 4.28).

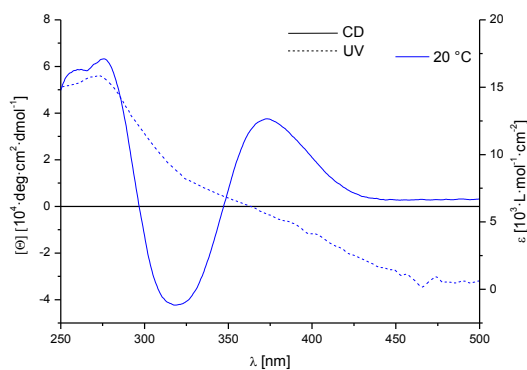
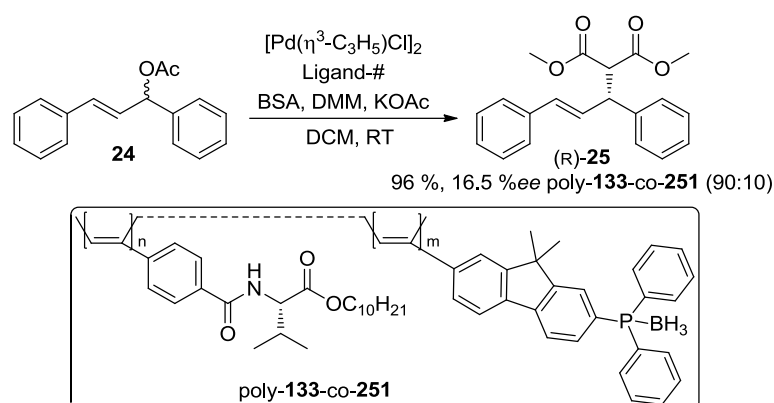


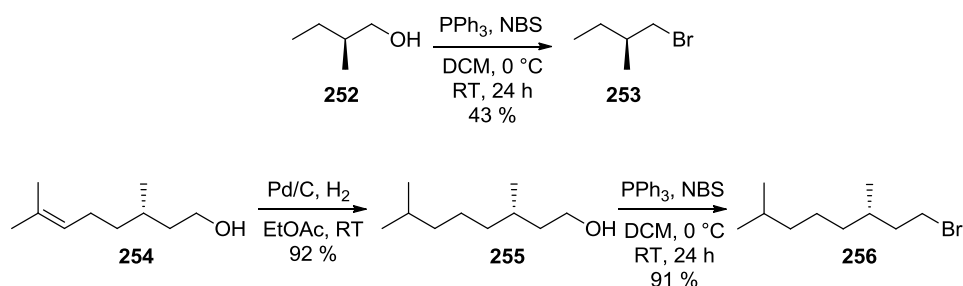
Abbildung 4.28: CD/UV-Spektrum für poly-**133-co-251** bei 20 °C.

Die allylische Substitution mit poly-**133-co-251** als chiralen Liganden lieferte das Produkt (R)-**25** mit einem Enantiomerenüberschuss von 16.5 %ee (Schema 4.72). Somit konnte durch Strukturoptimierung das Fluoren-Derivat **251** als phosphanyliertes Monomer dargestellt werden, das im Copolymer einen ähnlichen Enantiomerenüberschuss wie das bisher beste phosphanylierte Monomer *meta*-Phenyl **212** erreicht (poly-**133-co-212**). Die asymmetrische Hydrierung lieferte wiederum nur Produkt mit geringen Enantiomerenüberschüssen.



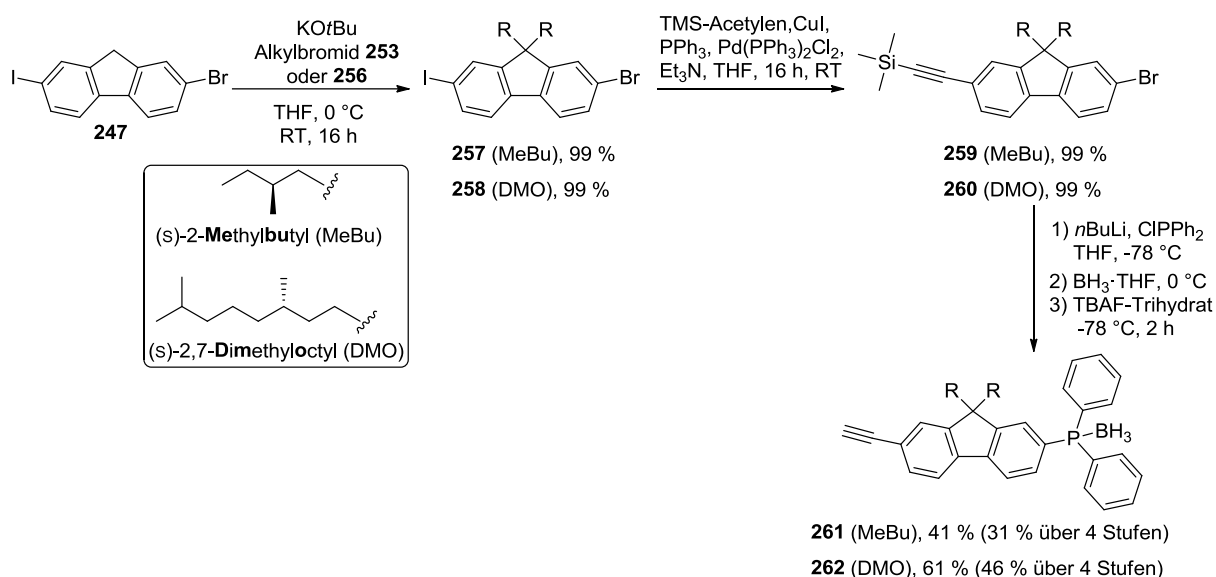
Schema 4.72: Allylische Substitution mit dem dargestellten poly-**133-co-251** als Liganden.

Eine weitere Möglichkeit die Derivatisierung von Fluoren-Monomeren **244** auszunutzen ist die Verwendung von chiralen Alkylketten. Die dafür benötigten chiralen Alkylbromide wurden zunächst aus Naturstoffen ((*s*)-2-Methylbutanol **252**^[214] und (*s*)-Citronellol **254**^[215]) synthetisiert (Schema 4.73).



Schema 4.73: Synthese chiraler Alkylbromide **253** und **256** aus den chiralen Naturstoffen (*s*)-2-Methylbutanol **252**^[214] und (*s*)-Citronello[^{215]}.

Die chiralen Alkylbromide **253** und **256** wurden in der Alkylierung von 2-Brom-7-iodfluoren **247** mit nahezu quantitativen Ausbeuten eingesetzt. Nach anschließender SONOGASHIRA-Kupplung, Metallierung, Phosphanylierung, Boranierung und Enschtzung der TMS-Gruppe konnten die Monomere **261** (MeBu) und **262** (DMO) erhalten werden (Schema 4.74).

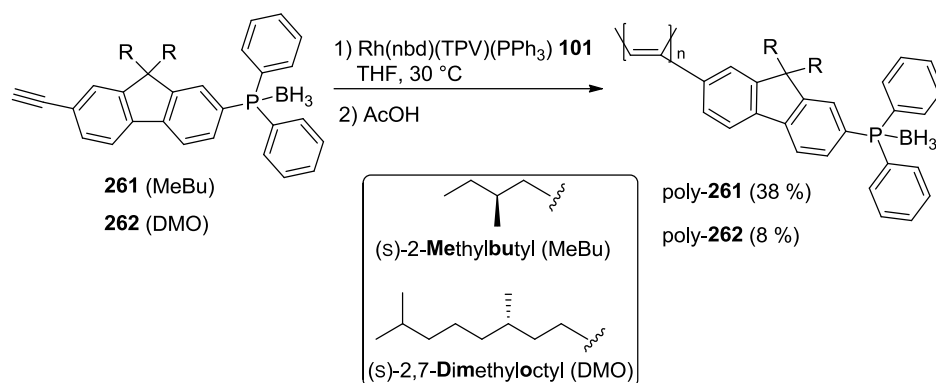


Schema 4.74: Synthese der chiralen, phosphanylierten Fluoren-Monomere **261** und **262**.

Die erhaltenen Monomere **261** und **262** stellen weitere Vertreter der all-in-one Polymere dar. Die chiralen Alkylseitenketten übernehmen die Funktion der Löslichkeitssteigerung und der Helixinduktion.

Die Polymerisation zu poly-**262** lieferte orangenes Polymer in lediglich 8 % Ausbeute (Schema 4.75). Bei der Fällung und Zentrifugation von poly-**262** konnte kein Polymerpellet erhalten werden. Vielmehr verblieben die Polymerpartikel in der überstehenden Lösung verteilt. Erst durch Filtration konnte das Polymer isoliert werden. Die schwierige Isolation kombiniert mit der sehr geringen Polymerausbeute lieferten zu geringe Probenmengen für die weitere Analytik bzw. die anschließende Katalyse.

Bei der Polymerisation von **261** war die Reaktionsmischung bereits tiefviolett statt orange bis orange-rot wie bei den übrigen Polymerisationsansätzen. Im Verlauf der Polymerisation fiel violettes Polymer aus. Nach Fällung in Methanol konnten 38 % violettes Polymer erhalten werden (Schema 4.75). Die violette Färbung spricht für ein nicht einheitliches cis-transoidales Polyacetylenrückgrat. Die anschließende Analytik bzw. Katalysen konnten trotz der ausreichenden Polymerausbeute nicht durchgeführt werden. Das erhaltene violette Polymer poly-**261** war in den gängigen organischen Lösemitteln nicht mehr löslich.

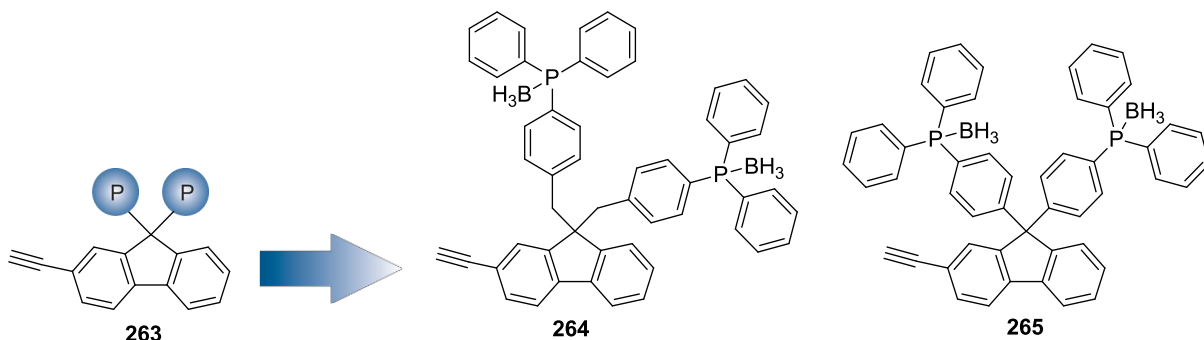


Schema 4.75: Polymerisation der chiralen, phosphanylierten Fluoren-Monomere **261** und **262**.

Die chiralen Fluoren-Derivate konnten nicht erfolgreich polymerisiert werden. Das achirale Fluoren-Derivat **251** mit der Phosphan-Einheit in 7-Position konnte ähnlich gute Ergebnisse wie *meta*-Phenyl-Monomer **212** erzielen. Die Installation der Phosphan-Einheit in die 9-Position eines Fluorens ist im nächsten Kapitel beschrieben.

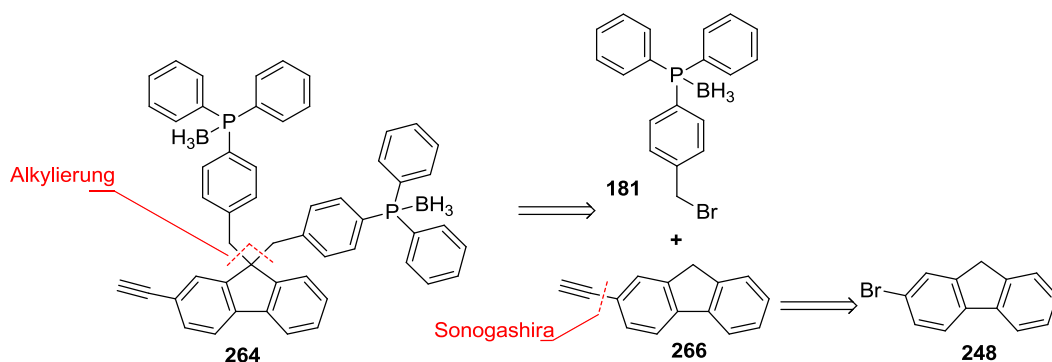
4.5.5 Fluoren-Derivate (9-Position)

Die Realisierung des neuen Konzeptes, ein Fluoren-Derivat **263** mit Phosphan-Einheiten in der 9-Position liefert die beiden Monomere **264** mit Benzyl- und **265** mit Phenyl-Bindung (Schema 4.76).



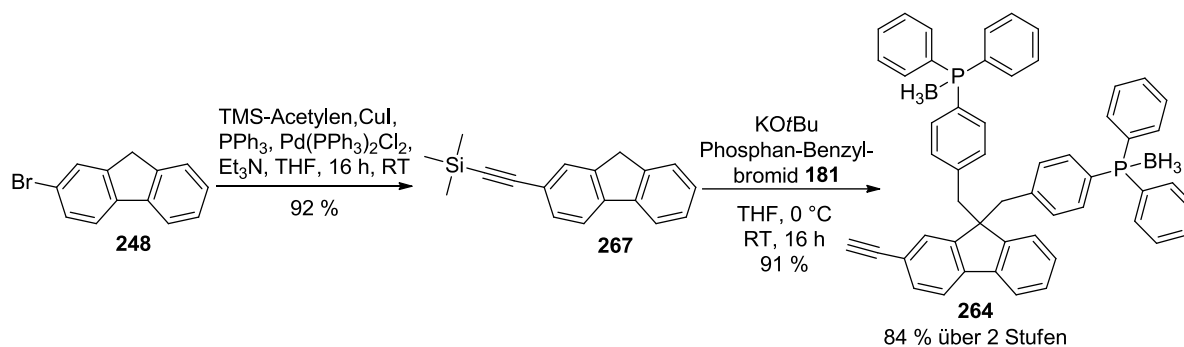
Schema 4.76: Realisierung des Fluoren-Derivats **263** mit Phosphan-Einheiten in der 9-Position.

Die retrosynthetische Analyse des Monomers **264** ergibt das zu alkylierende 2-Ethynylfluoren und das in dieser Arbeit bereits behandelte Phosphan-Benzylbromid **181** (Schema 4.77).



Schema 4.77: Retrosyntheschema des Fluoren-Monomers **264** mit Benzyleinheiten.

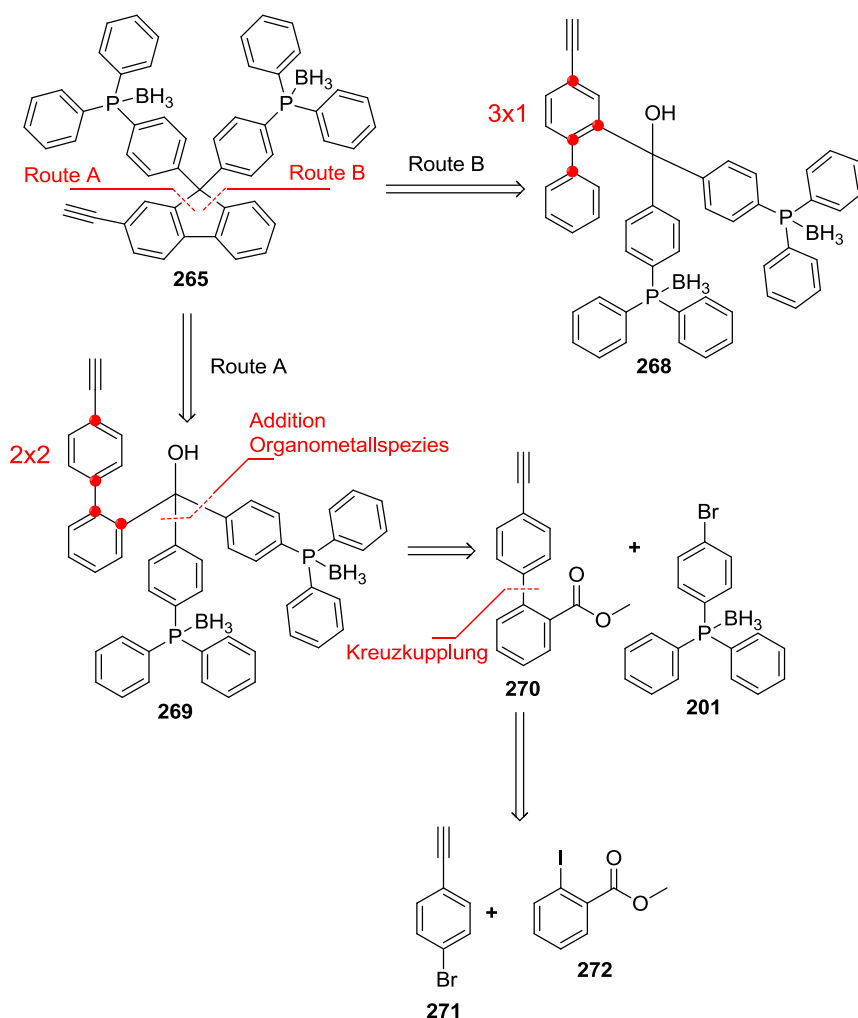
Die Synthese startete mit der SONOGASHIRA-Reaktion von 2-Bromfluoren **248** zu literaturbekanntem 2-Trimethylsilylethynylfluoren **267**.^[216] Die anschließende Alkylierung mit Phosphan-Benzylbromid **181** und KOtBu als Base lieferte direkt das Monomer **264**. Unter diesen Reaktionsbedingungen wurde zudem die TMS-Schutzgruppe entfernt (Schema 4.78).



Schema 4.78: Synthese des phosphanylierten Fluoren-Derivat **264** mit Benzyleinheiten.

Die Synthese des Fluoren-Derivats **265** kann nicht über eine Alkylierung stattfinden, da die Phenyl-Einheiten nicht als Elektrophil in der nukleophilen Substitution fungieren können. Daher muss eine völlig eigene Retrosynthese für Monomer **265** erstellt werden. Der sinnvollste erste retrosynthetische Schnitt ist die Spaltung des Fluoren-Grundkörpers zu Biphenyl **269** (Route A) oder Biphenyl **268** (Route B). Die beiden Biphenyle **269** und **268** müssen weiter zerlegt werden, um zu einer realen (bekannten) Vorstufe zu gelangen. Dabei fällt auf, dass das Biphenyl **268** (Route B) eine dreifach substituierte Phenyleinheit (Schema 4.79, markiert mit roten Punkten) besitzt. Die Realisierung von zwei zweifach substituierten Phenyleinheiten wie in Biphenyl **269** (Route A) erscheint wesentlich einfacher.

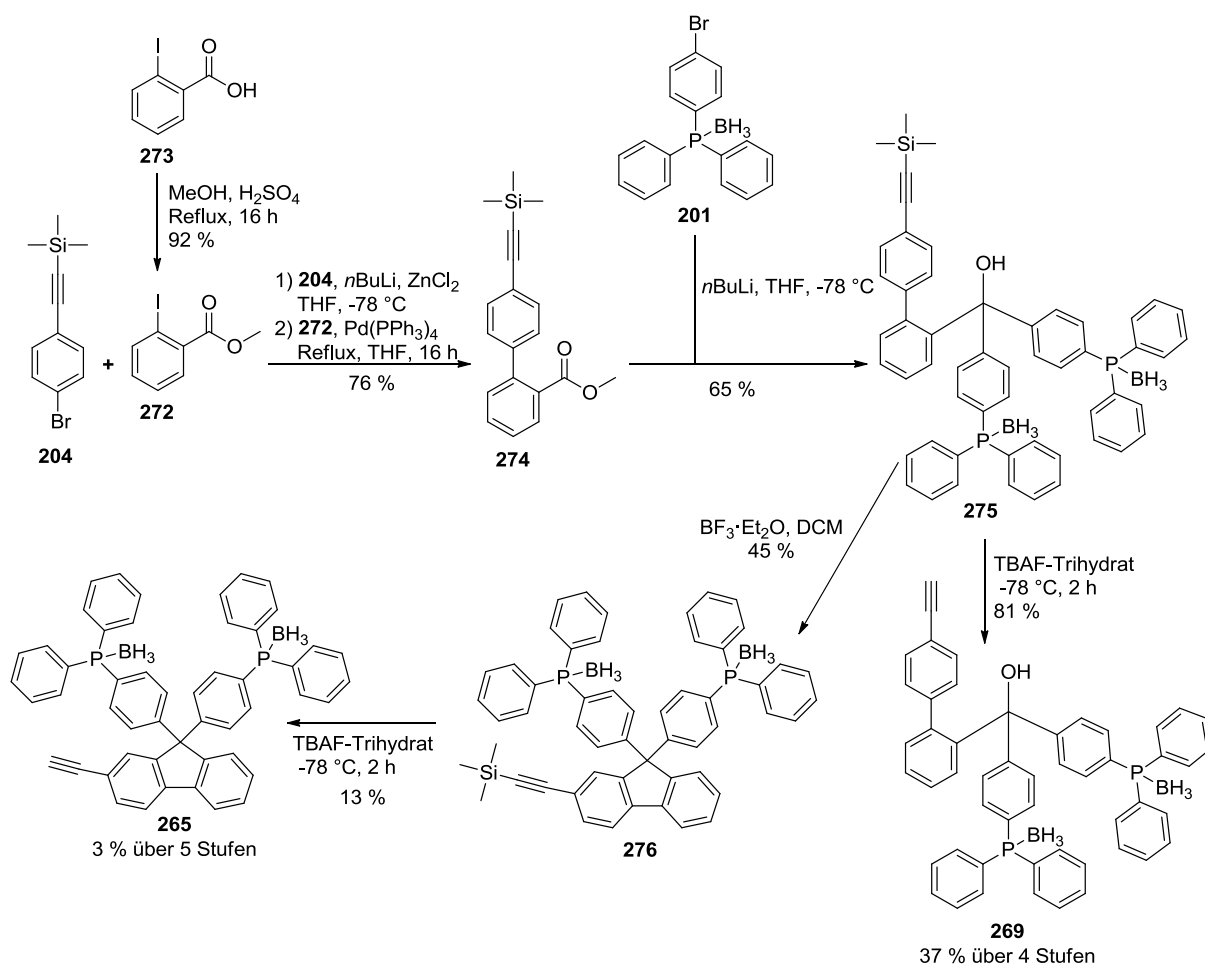
Die Carbinolfunktion des Biphenyl **269** wird durch zweifache Addition einer Organometallspezies an einen Ester erhalten. Das so erhaltene Biphenyl **270** mit Esterfunktion kann wiederum durch eine Kreuzkupplung aus dem Phenylacetylen **271** und *ortho*-Iodbenzoesäuremethylester **272** erhalten werden (Schema 4.79).



Schema 4.79: Retrosynthetische Zerlegung des Fluoren-Monomers **265** mit Phenyleinheiten. Zunächst müssen die beiden möglichen Schnitte des Fluoren-Grundkörpers bewertet werden. Nach Entscheidung für „Route A“ wurde das Biphenyl **270** mit Esterfunktion noch in dessen Synthons zerlegt.

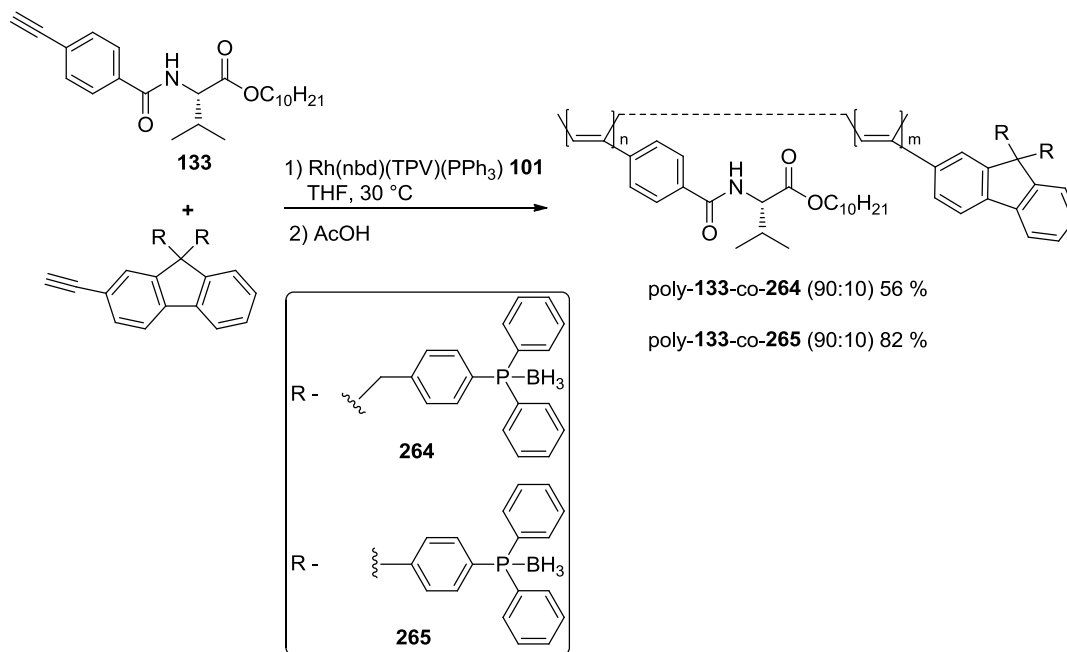
Die Syntheseroute lieferte zunächst *ortho*-Iodbenzoesäuremethylester **272**^[217] ausgehend von *ortho*-Iodbenzoesäure **273**. Aus der NEGISHI-Kupplung mit bereits verwendetem 4-(Trimethylsilylethynyl)brombenzol **204** konnte der Biphenyl-Ester **274** erhalten werden. Das ebenso bereits verwendete phosphanylierte Brombenzol **201** wurde mittels *n*-BuLi lithiiert und als nukleophile Spezies zweifach an den Biphenyl-Ester **274** addiert, um das Carbinol **275** zu erhalten. Durch Entschützung der TMS-Gruppe konnte aus dieser Syntheseroute ein weiteres (Biphenyl)-Monomer (**269**) erhalten werden (Schema 4.80)

Die Zyklisierung eines Triarylcarbinols zu einem Fluoren kann unter verschiedenen Reaktionsbedingungen stattfinden. Zum einen wurde HBr in Essigsäure verwendet. Das Protokoll mit $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ lieferte jedoch bessere Ausbeuten.^[218] Bei allen Zyklisierungsreaktionen wurde ein Teil des Boran-geschützten Phosphans entschützt. Damit kann der Hauptteil des Ausbeuteverlusts erklärt werden. Die anschließende Entschützung der TMS-Gruppe zu Monomer **265** lieferte eine sehr geringe Ausbeute. Durch Hinzufügen von TBAF-Trihydrat zu gelöstem **276** erfolgte ein Farbumschlag der Reaktionsmischung zu einem dunklen violett. Eine solche Farbänderung wurde bei keiner anderen TMS-Entschützung mittels TBAF beobachtet. Die Analyse des Rohprodukts zeigte die teilweise Deboranierung der Phosphaneinheiten. Daher musste das Produkt **265** von einfach boranierten bzw. ungeschützten Phosphan getrennt werden. Aus diesem Grund konnten aus der Entschützung lediglich 13 % Produkt isoliert werden (Schema 4.80).



Schema 4.80: Syntheschema des Fluoren-Monomers **265** ausgehend von *o*-Iodbenzoesäure **273**. Im Verlaufe der Reaktionssequenz konnte ein weiteres phosphanyliertes Monomer (**269**) erhalten werden.

Die Darstellungen der Copolymere poly-**133-co-264** und poly-**133-co-265** (Schema 4.81) sowie poly-**133-co-269** (hier nicht gezeigt) waren erfolgreich. Die Polymerausbeute von poly-**133-co-264** ist geringer als gewöhnlich. Ein Grund könnte die geringe Löslichkeit des Monomers **264** in THF sein. Deshalb wurden wesentlich größere Lösemittel verwendet.



Schema 4.81: Synthese der Copolymere poly-**133-co-264** und poly-**133-co-265**.

Die CD-Spektren von poly-**133-co-264** und poly-**133-co-265** (und auch poly-**133-co-269**, hier nicht dargestellt) weisen auf eine helikale Überstruktur hin (Abbildung 4.29).

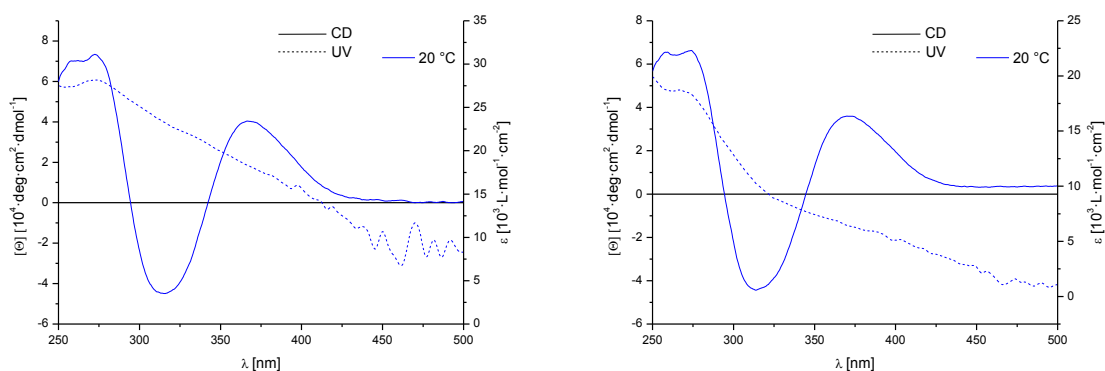
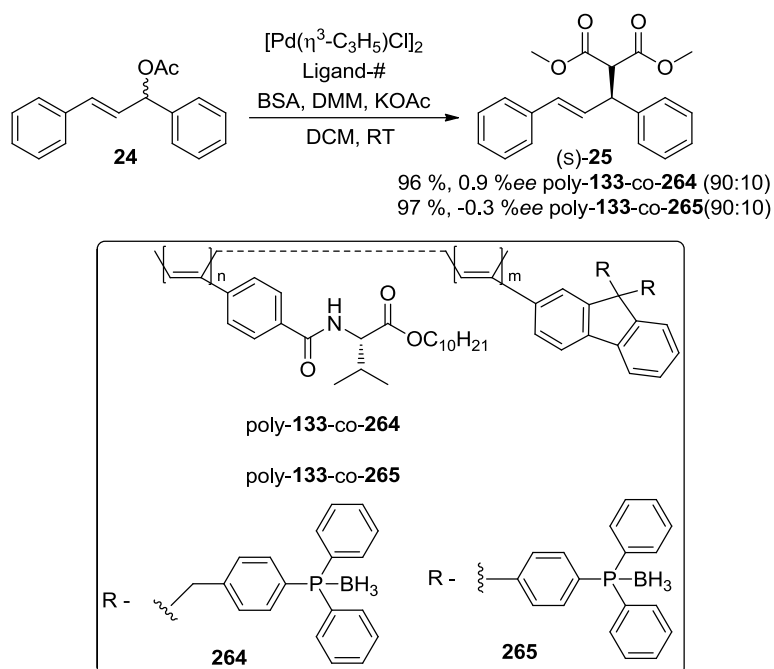


Abbildung 4.29: CD/UV-Spektren für poly-**133-co-264** (links) und poly-**133-co-265** (rechts) bei 20 °C.

Die asymmetrische Hydrierung mit den drei hier dargestellten Copolymeren lieferte das Produkt mit jeweils geringsten Enantiomerenüberschüssen. Die allylische Substitution ergab nur racemisches Produkt **25** (Schema 4.82).



Schema 4.82: Allylische Substitution mit den dargestellten poly-**133**-co-**264** und poly-**133**-co-**265** als Liganden.

Die Fluoren-Derivate mit Phosphan-Einheiten in der 9-Position konnten als Copolymere nicht den gewünschten Erfolg aufweisen. Deshalb wird im folgenden Kapitel die Strukturoptimierung der bisher besten achiralen, phosphanylierten Monomere behandelt.

Abschließend zu diesem Kapitel sind die Ergebnisse für die dargestellten Copolymere aufgelistet. Die Angaben beziehen sich auf die Copolymere mit PAValDec **133** für die achiralen Fluorene bzw. die Homopolymere für die chiralen Fluorene (Abbildung 4.30).

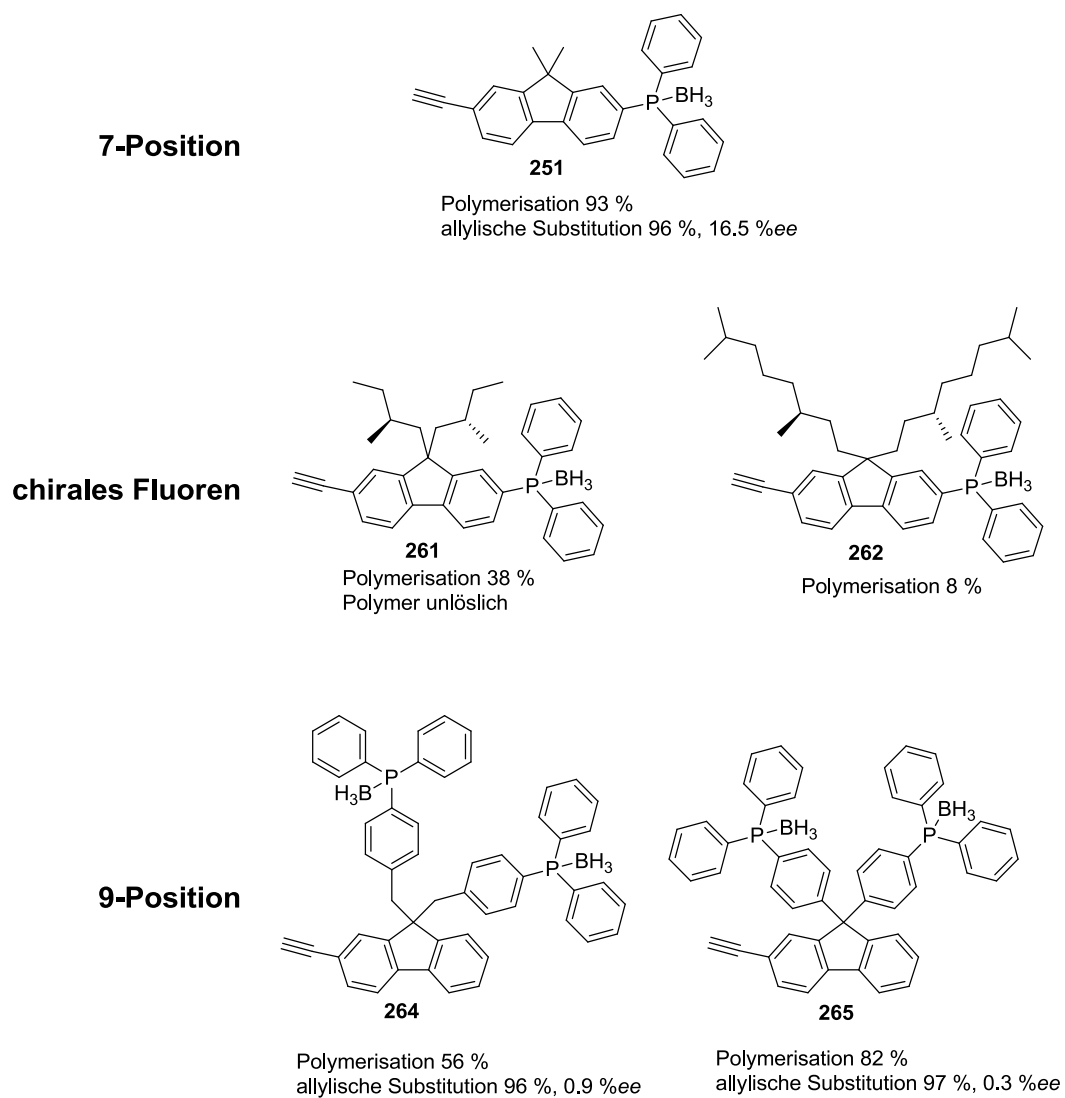
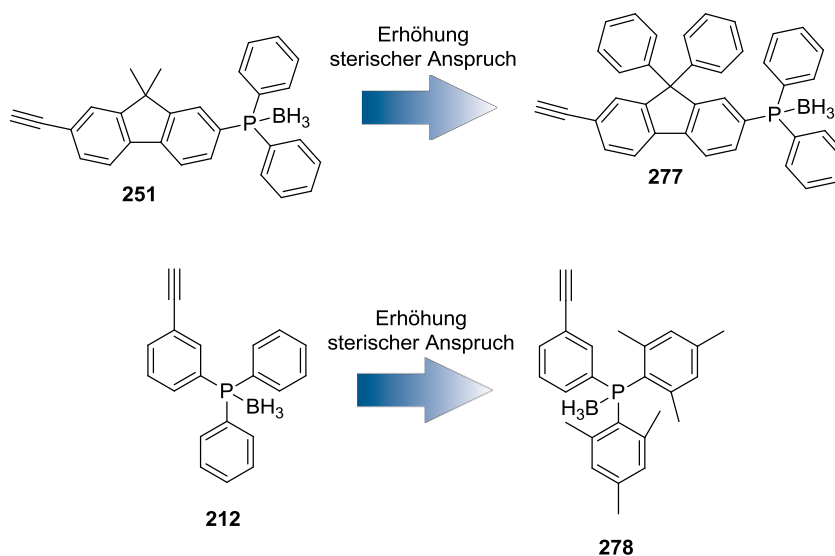


Abbildung 4.30: Gesamtdarstellung der bearbeiteten Fluoren-Derivate.

4.5.6 Sterisch anspruchsvollere Derivate

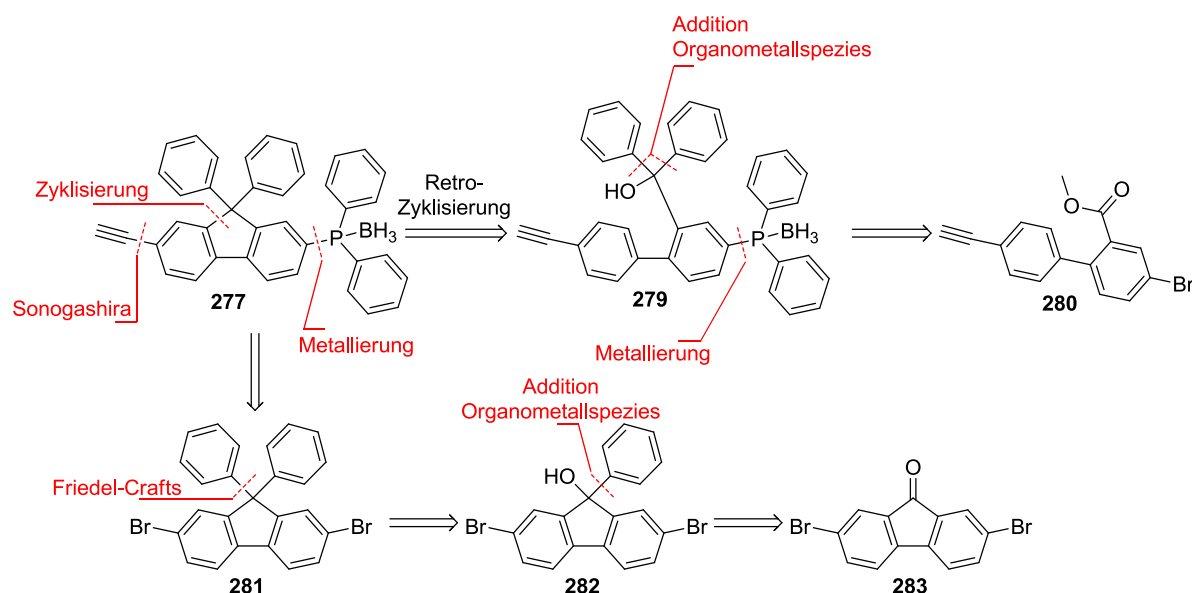
In diesem Kapitel werden die Versuche zur Strukturoptimierung der beiden bisher erfolgreichsten achiralen, phosphanylierten Monomere *meta*-Phenyl-Derivat **212** und Fluoren-Derivat **251** behandelt. Dafür sollte der sterische Anspruch der Monomere erhöht werden. Im Fall des Fluoren-Derivats **251** können die Methylgruppen in 9-Position mit Phenylgruppen ersetzt werden. Aus *meta*-Phenyl-Derivat **212** wird durch Austausch der Phenylgruppen zu Mesitylgruppen das sterisch anspruchsvollere Monomer **278** erhalten.



Schema 4.83: Konzept der Strukturoptimierung der beiden bisher erfolgreichsten achiralen Monomere **251** und **212** durch Erhöhung des sterischen Anspruchs.

Die Retrosynthese von Fluoren-Derivat **277** kann wie im letzten Kapitel gezeigt über eine Zyklisierungsreaktion zum Fluoren-Grundkörper erfolgen. Das dafür notwendige Triarylcarbinol **279** müsste weiter in den literaturunbekannten Ester **280** zurückgeführt werden. Dieser Ester könnte zwar über eine Kreuzkupplung realisiert werden. Die Vorstufe dazu wäre jedoch ein dreifach substituierter Aromat, welcher selbst über mindestens zwei Stufen (Bromierung von *ortho*-Iodobenzoesäure mit NBS und anschließender Veresterung) zugänglich gemacht werden muss (Schema 4.84). Daher wurde nach einer alternativen Möglichkeit der Retrosynthese gesucht.

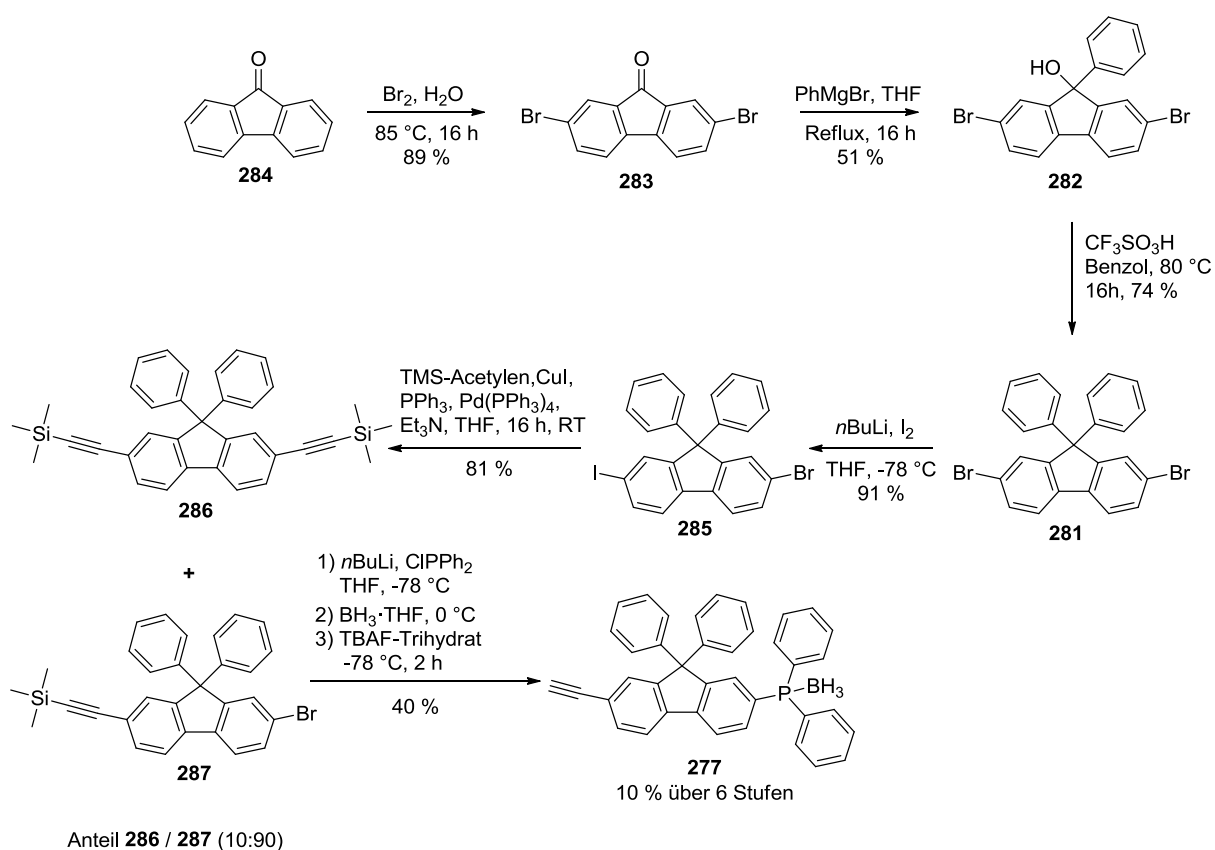
Ausgehend von Monomer **277** kann die Metallierung und Umsetzung der metallierten Spezies mit Diphenylphosphanchlorid bzw. die SONOGASHIRA-Kupplung als letzter und vorletzter Syntheseschritt formuliert werden. Die Retrosynthese ergibt demnach das literaturbekannte Dibromfluoren **281**. 9,9'-Diphenyl-2,7-dibromfluoren **281** wird in der Literatur auf das Fluorenol **282** zurückgeführt, welches selbst aus Fluorenon **283** zugänglich ist (Schema 4.84).



Schema 4.84: Retrosynthetische Zerlegung von Fluoren-Monomer **277** zu literaturunbekanntem Biphenyl-Ester **280** (oben) bzw. literaturbekanntem Dibromfluoren **283** (unten).

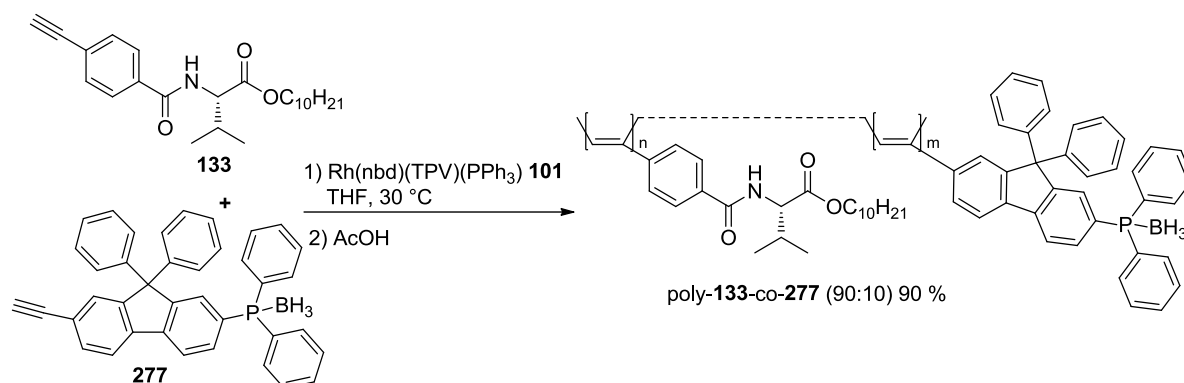
Die Syntheseroute ging von kommerziell erhältlichem Fluoren **284** aus, welches mit Brom in wässriger Lösung zu Dibromfluoren **283** umgesetzt wurde.^[219] Die einfache Addition von Phenylmagnesiumbromid an Dibromfluoren **283** ergab das Dibromfluorenol **282**. In einer Friedel-Crafts-Alkylierung konnte das Dibromfluorenol **282** mit Trifluormethansulfonsäure in Benzol zu literaturbekanntem 9,9'-Diphenyl-2,7-dibromfluoren **281** transformiert werden.^[220] Um eine selektive SONOGASHIRA-Kupplung gewährleisten zu können, wurde mittels Halogen-Metall Austausch ein Bromsubstituent gegen Iod ausgetauscht (**285**) (Schema 4.85).

Die nachfolgende SONOGASHIRA-Kupplung lieferte dennoch ein Gemisch aus dem gewünschten, einfach substituierten TMS-Ethynyl **287** und dem symmetrischen Bis-TMS-Ethynyl **286**. Dabei lag das Verhältnis mit 90:10 zu Gunsten des gewünschten Produkts. Durch die ähnliche Polarität und Löslichkeitseigenschaften konnten die beiden Stoffe nicht über Chromatographie oder Kristallisation getrennt werden. Das Gemisch wurde in der nachfolgenden Reaktionssequenz eingesetzt, da das symmetrische Bis-TMS-Ethynyl **286** hierbei nur durch die TMS-Entschüttung verändert wurde und somit von dem wesentlich polareren Produkt **277** mittels Chromatographie abgetrennt werden konnte. Die Synthesesequenz ausgehend von Fluoren-2-on **284** erstreckte sich über 6 Stufen und lieferte das Produkt in 10 % Ausbeute (Schema 4.85).



Schema 4.85: Synthesesequenz des sterisch anspruchsvolleren Fluoren-Derivats **277** ausgehend von Fluoren-2-on **284**.

Die Copolymerisation des sterisch anspruchsvolleren Fluoren-Derivats **277** mit PAValDec **133** konnte erfolgreich durchgeführt werden (Schema 4.86). Dabei konnte poly-**133-co-277** mit 90 % Ausbeute erhalten werden.



Schema 4.86: Synthese des Copolymers poly-**133-co-277**.

Das CD-Spektrum von poly-**133-co-277** wies auf eine helikale Überstruktur hin (Abbildung 4.31).

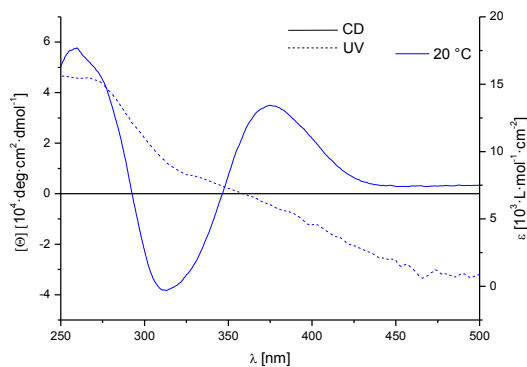
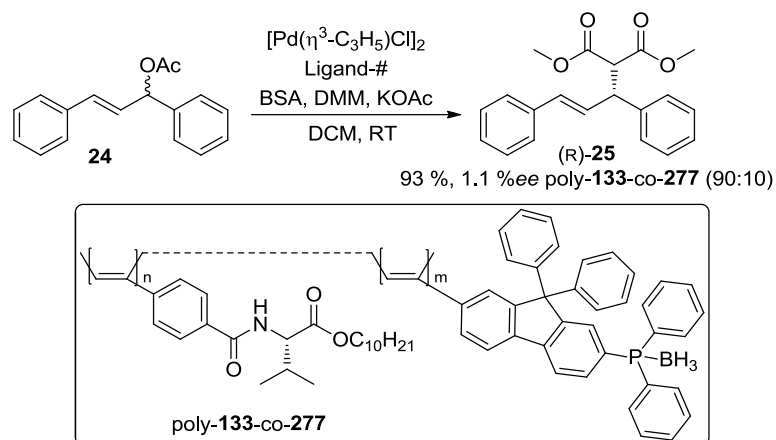


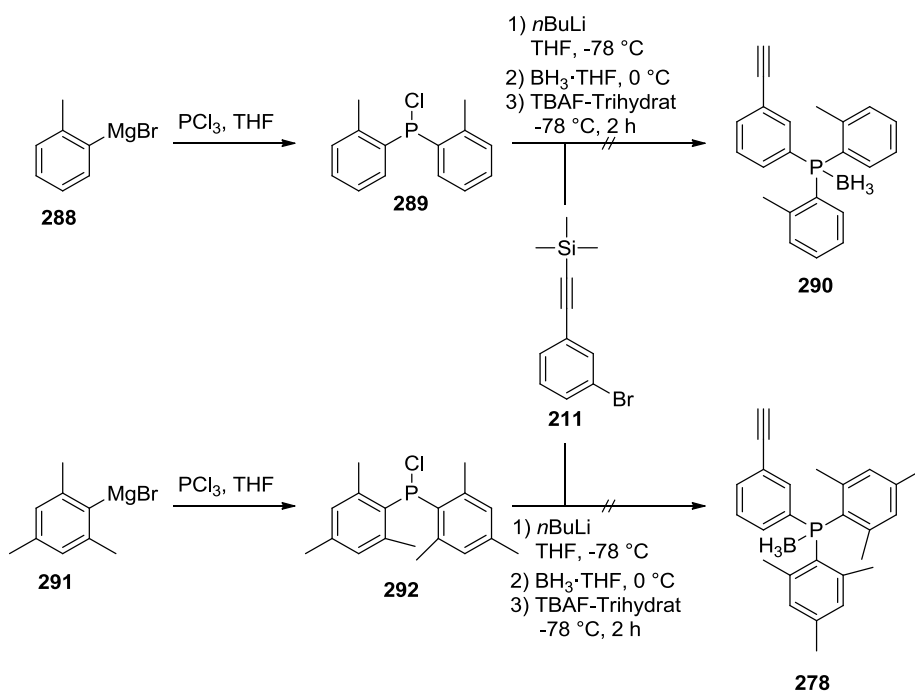
Abbildung 4.31: CD/UV-Spektrum von poly-**133-co-277** bei 20 °C.

Die asymmetrische Hydrierung sowie die allylische Substitution mit Ligand poly-**133-co-277** lieferte nur die racemischen Produkte (Schema 4.87).



Schema 4.87: Allylische Substitution mit dem dargestellten poly-**133-co-277** als Liganden.

Die Synthesen der sterisch anspruchsvolleren Phenyl-Derivate **290** und **278** wurden über deren literaturbekannte Phosphanchloride^[221] versucht. Die Reaktion mit der lithiierten Spezies, erhalten durch die Reaktion von Brombenzol **211** mit *n*-BuLi und den synthetisierten Phosphanchloriden **289** und **292**, war erfolgreich. Die anschließende Boranierung lieferte jedoch in keinem Fall das geschützte Phosphan. Stattdessen reagierte das Boran langsam mit der Trimethylsilylethynyl-Gruppe ab (Schema 4.88).

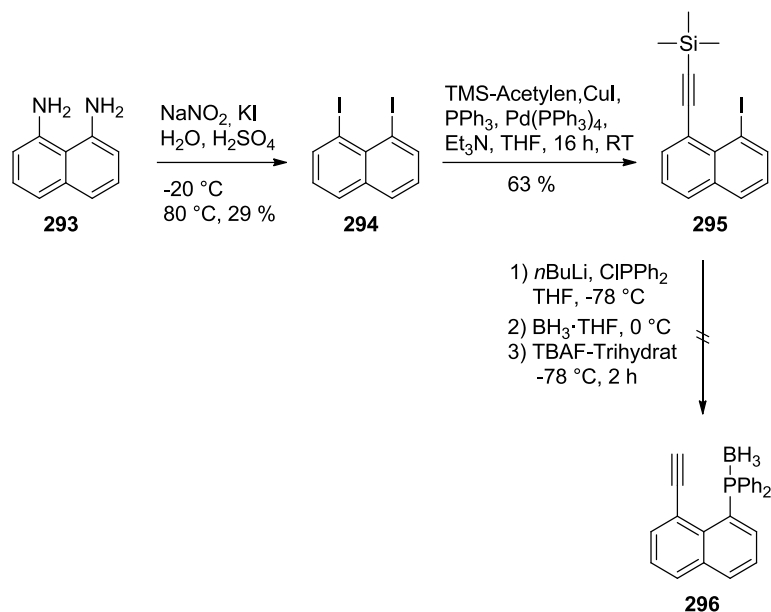


Schema 4.88: Durchgeführte Syntheseroute für die sterisch anspruchsvolleren Phenyl-Derivate **290** und **278**.

Da auch die sterisch anspruchsvolleren Derivate nicht zu erfolgreichen Liganden copolymerisiert werden konnten, wurde der Fokus auf weitere Derivate gelegt.

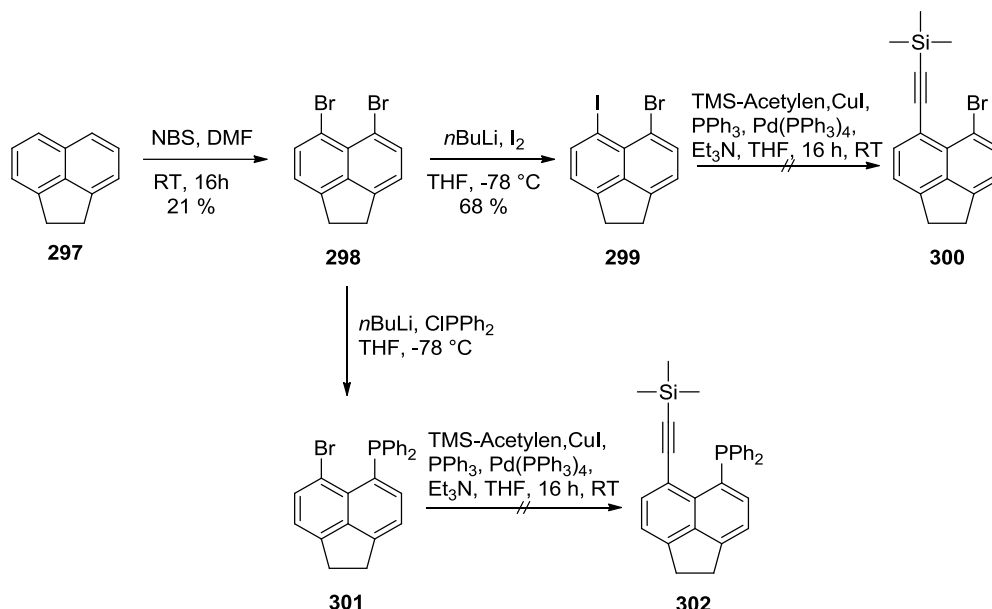
4.5.7 Naphthalin- und diphosphanylierte Derivate

Das Naphthalin-Derivat **296** bietet die interessante Möglichkeit, dass die Phosphan-Gruppe direkt in Richtung des Rückgrats gerichtet ist. Deshalb wurde ausgehend von 1,8-Diaminonaphthalin **293** das literaturbekannte 1,8-Diodnaphthalin **294**^[222] sowie anschließend 1-(Trimethylsilylethynyl)-8-iodnaphthalin **295**^[223] synthetisiert. Die anschließende *one-pot* Synthese bestehend aus Phosphanylierung, Boranierung und TMS-Entschützung lieferte jedoch nicht das gewünschte Produkt. Auch hier wurde die Boran-Schutzgruppe nicht vom Phosphan aufgenommen (Schema 4.89).



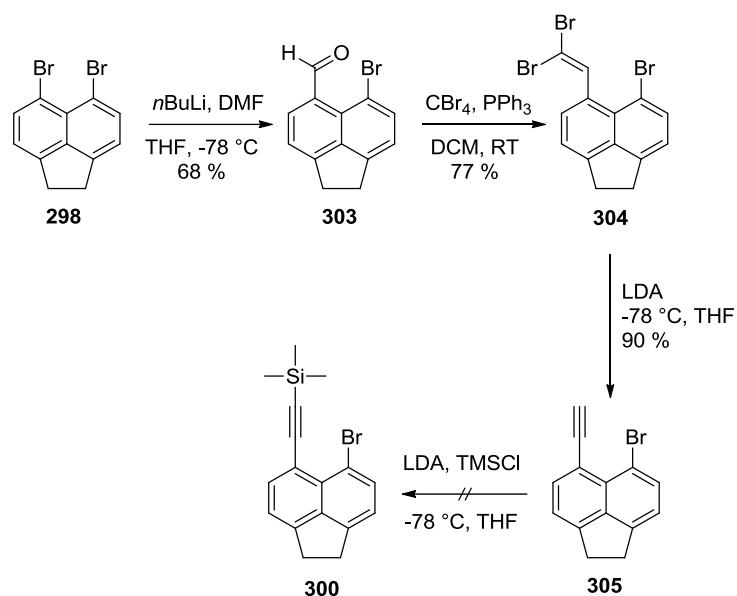
Schema 4.89: Durchgeführte Syntheseroute für das Naphthalin-Derivat **296**.

Strukturell verwandt zu 1,8-Diodnaphthalin **294** ist das 5,6-Dibromacenaphthen **298**^[224], welches aus Acenaphthen **297** erhalten wurde. Die Installation einer Acetylen-Gruppe durch SONOGASHIRA-Kupplung war weder nach Desymmetrisierung mit Iod (**299**) noch mit Diphenylphosphanchlorid (**301**) möglich (Schema 4.90).



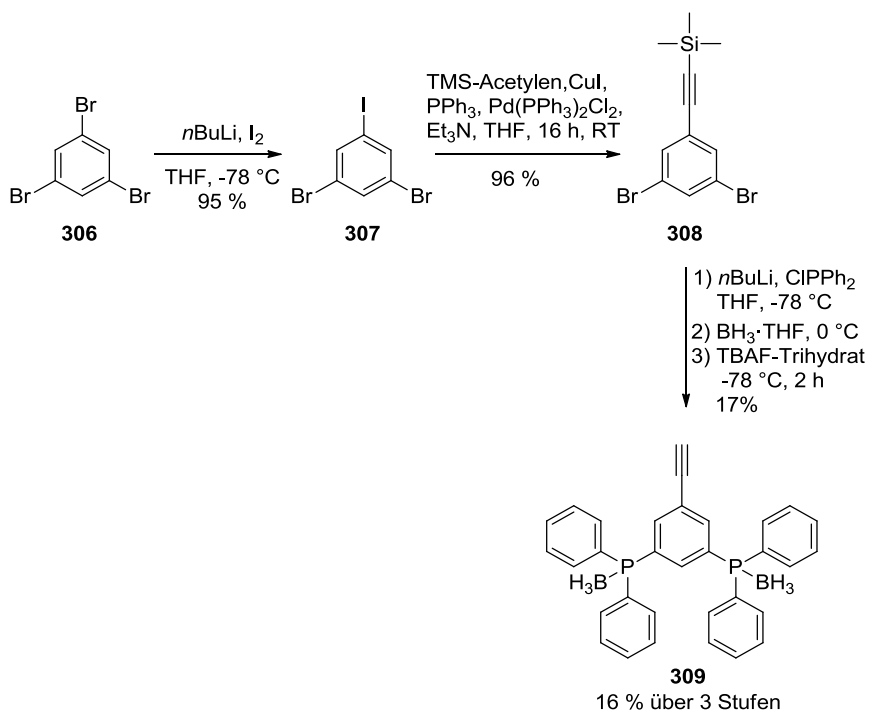
Schema 4.90: Versuche der SONOGASHIRA-Kupplung mit verschiedenen Acenaphthen-Derivaten.

Eine weitere Möglichkeit eine Acetylen-Gruppe in ein Arylbromid einzuführen ist die COREY-FUCHS Reaktion. Zunächst wurde Dibromacenaphthen **298** mit *n*-BuLi und DMF zum Carbaldehyd **303**^[225] desymmetrisiert. Nach Umsetzung mit Tetrabrommethan und Triphenylphosphan wurde das Dibromvinyl **304** erhalten. Die anschließende Eliminierung zum Acenaphthen **305** gelang mit guter Ausbeute. Es konnte jedoch nicht durch direkte Umsetzung von **304** mit LDA und TMS-Cl oder nachträglich bei **305** die TMS-Schutzgruppe installiert werden (Schema 4.91). Das so erhaltene Acenaphthen **305** ist ungeeignet für einen Halogen-Metall-Austausch, da auch das terminale Alkin unter diesen Reaktionsbedingungen deprotoniert wird und zu Nebenreaktionen führt. Dementsprechend konnte auch kein phosphanyliertes Monomer mit Acenaphthen-Grundkörper synthetisiert werden.



Schema 4.91: Versuche der Realisierung eines phosphanylierten Monomers auf Acenaphthen-Basis über die COREY-FUCHS Reaktion.

Das zweifach *meta*-substituierte Monomer **309** konnte ausgehend von Tribrombenzol **306** über zwei literaturbekannte Vorstufen^[226] synthetisiert werden (Schema 4.92). Die anschließende Homo- und Copolymerisation lieferten jedoch keinerlei Polymer.

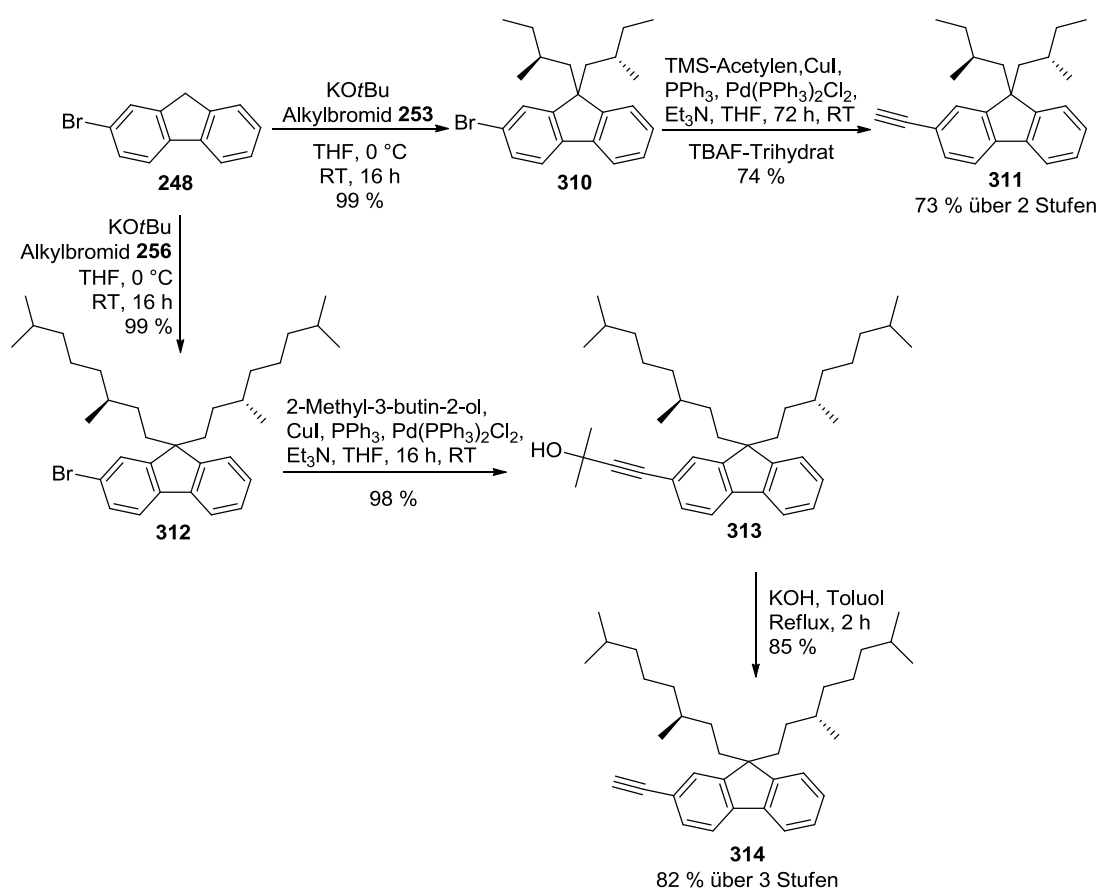


Schema 4.92: Erfolgreiche Synthese des zweifach *meta*-substituierten Monomer **309**.

4.5.8 Verwendung weiterer chiraler Monomere

Neben der Verwendung verschiedener achiraler, phosphanylierter Monomere, kann auch das chirale Monomer geändert werden, um unterschiedliche Liganden zu generieren. In diesem Kapitel wird dieser Lösungsansatz diskutiert.

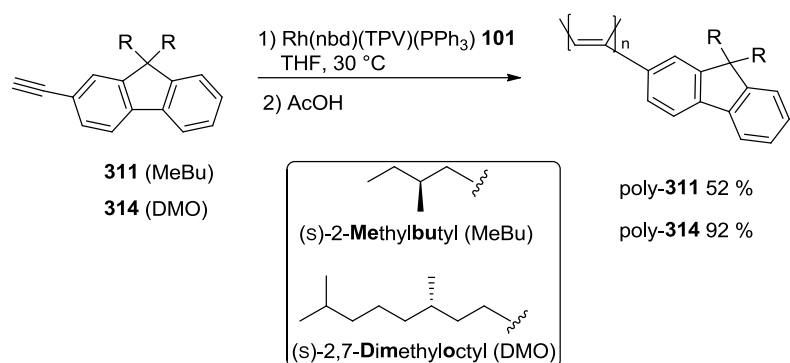
Wie in Kapitel 4.5.4 gezeigt, können auch Fluorene als chirale Monomere fungieren. Aus diesem Grund wurden die beiden chiralen Fluorene **311** und **314** synthetisiert (Schema 4.93). Deren Polymere sind bereits literaturbekannt und wurden auch mittels CD-Spektroskopie untersucht.^[227]



Schema 4.93: Synthese der beiden chiralen Fluoren-Monomere **311** und **314**.

Fluoren **311** mit 2-Methylbutyl-Seitengruppen konnte erfolgreich polymerisiert werden. Der Polymerisationsansatz war tief violett (statt wie gewöhnlich orange bis orange-rot). Während der Polymerisation fiel bereits Polymer aus. Nach Fällung des Polymers konnte dieses nicht mehr vollständig in Lösung gebracht werden. Daher wurde Fluoren **311** auch nicht weiter auf dessen chiroptische Eigenschaften untersucht. Ein Grund für die geringere Löslichkeit im Vergleich zur Literatur kann die größere Kettenlänge sein.^[227]

Fluoren **314** mit 2,7-Dimethyloctyl-Seitengruppen wurde erfolgreich polymerisiert und als orangenes Polymer in guter Ausbeute erhalten (Schema 4.94).



Schema 4.94: Polymerisation der chiralen Fluorene **311** und **314**.

Das CD-Spektrum von poly-**314** entspricht dem der Literatur (Abbildung 4.32).^[227]

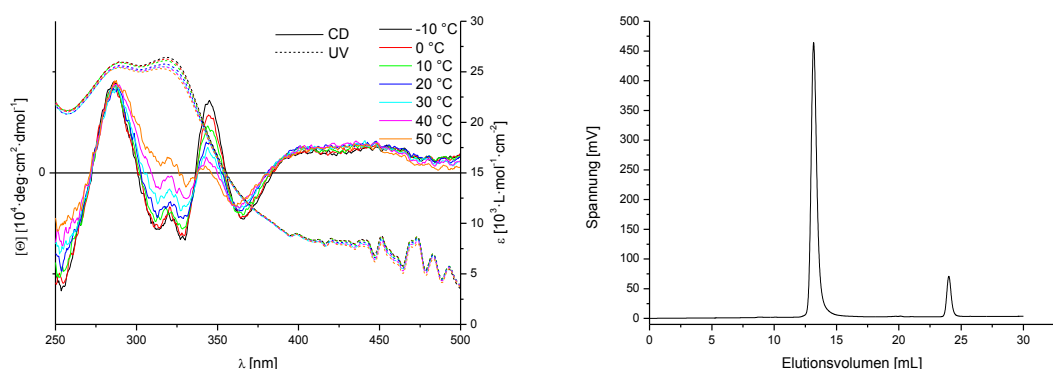
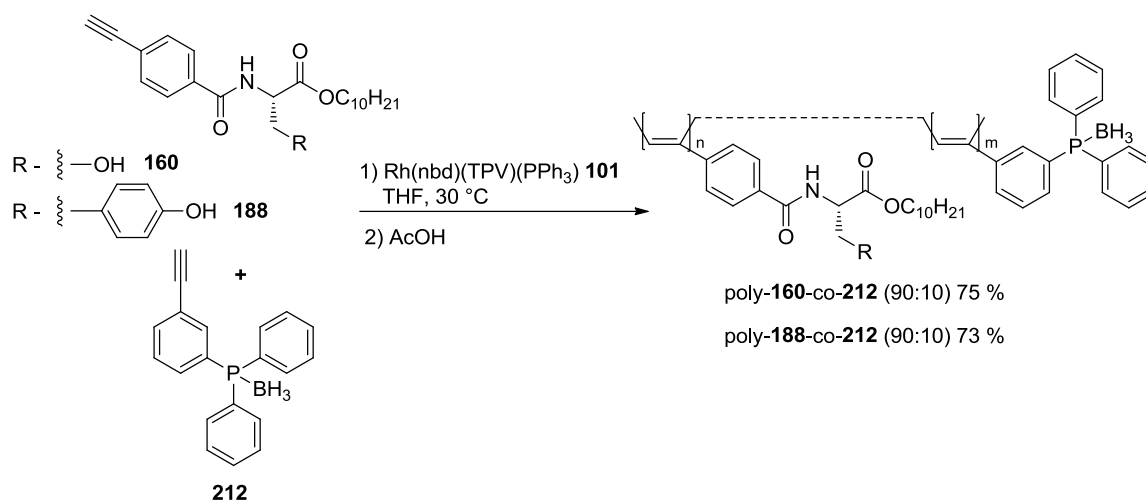


Abbildung 4.32: Darstellung des CD-/UV-Spektrums (links) und GP-Chromatogramm (rechts) von poly-**314**.

Fluoren **314** wurde erfolgreich mit phosphanyliertem Fluoren **251** bzw. mit *meta*-Phenyl **212** copolymerisiert. Die daraus entstandenen Copolymere konnten in der allylischen Substitution jedoch nur racemische Produkte erzeugen.

Als weitere chirale Monomere wurden die bereits in dieser Arbeit erwähnten PASerDec **160** und PATyrDec **188** verwendet. Diese chiralen Monomere wurden mit dem phosphanylierten *meta*-Phenyl **212** in noch guten Ausbeuten copolymerisiert (Schema 4.95).



Schema 4.95: Synthese der Copolymere **poly-160-co-212** und **poly-188-co-212**.

Eine helikale Überstruktur ist bei **poly-160-co-212** zu erkennen, deren überwiegende Einhändigkeit ist aber im Vergleich zu Homopolymer PPASerDec **poly-160** sehr schlecht (vergleiche Abbildung 4.4). **Poly-188-co-212** hingegen weist einen starken COTTON-Effekt und damit eine ausgeprägte helikale Überstruktur auf (Abbildung 4.33).

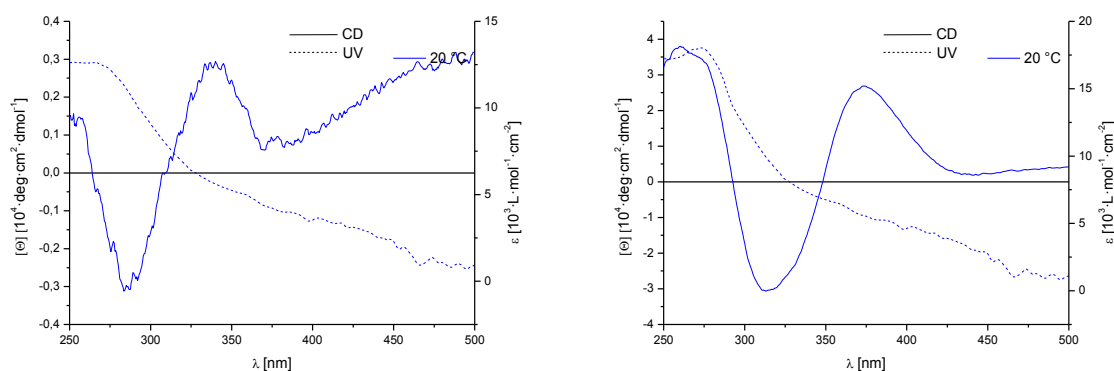
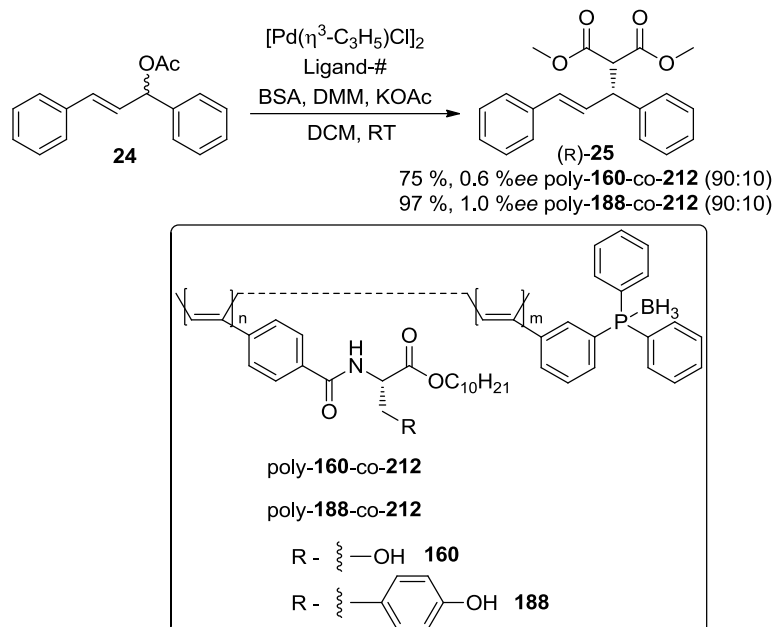


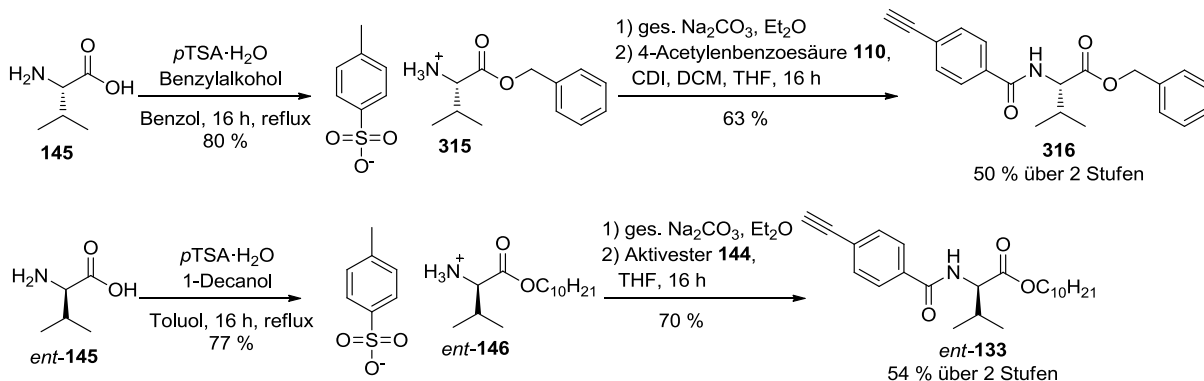
Abbildung 4.33: CD/UV-Spektren für **poly-160-co-212** (links) und **poly-188-co-212** (rechts) bei 20 °C.

Die allylische Substitution mit den Liganden poly-**160-co-212** und poly-**188-co-212** lieferte nur racemisches Produkt **25** (Schema 4.96). Diese Ergebnisse zeigen, dass neben dem helikalen Rückgrat auch die Art des chiralen Monomers einen wesentlichen Einfluss auf den späteren Chiralitätstransfer hat.



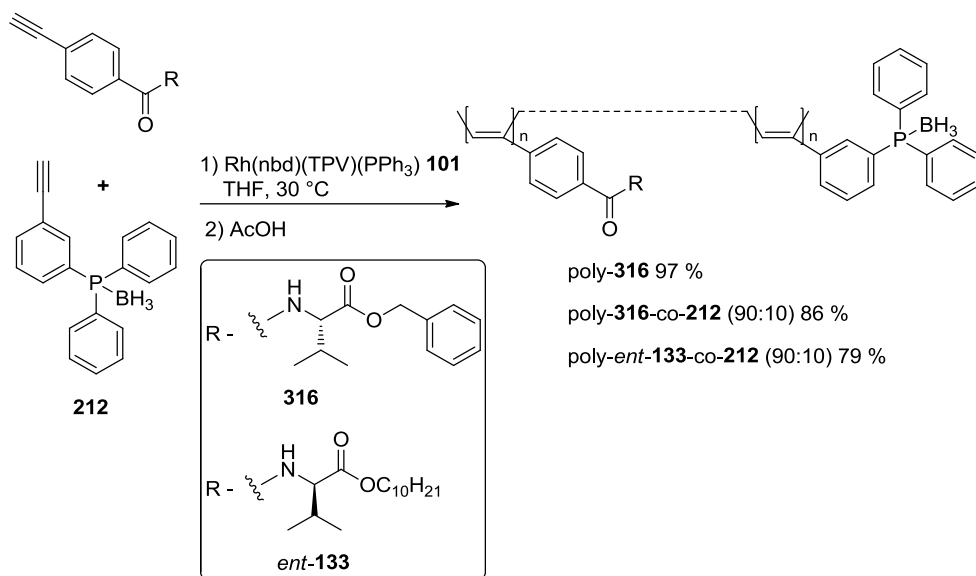
Schema 4.96: Allylische Substitution mit den dargestellten poly-**160-co-212** und poly-**188-co-212** als Liganden.

Um nachvollziehen zu können, ob zusätzlich zur Seitenkette auch der Ester-Rest der Aminosäure-basierten Monomere einen Einfluss auf die Ergebnisse der Katalyse haben, wurde der Benzylester **316** synthetisiert. Zusätzlich wurde das auf (D)-Valin basierende PAValDec *ent*-**133** dargestellt, um die enantiomere Helix zu erhalten (Schema 4.97).



Schema 4.97: Synthese von Valin-Monomeren PAValBn **316** und PAValDec *ent*-**133**.

Die anschließende Polymerisation lieferte Homopolymer poly-**316** sowie die Copolymere poly-**316-co-212** und poly-*ent*-**133-co-212** in guter Ausbeute (Schema 4.98).



Schema 4.98: Darstellung des Homopolymers poly-**316** sowie der Copolymere poly-**316-co-212** und poly-*ent*-**133-co-212**.

Die CD-Spektren von Homopolymer poly-**316** zeigen dessen helikale Überstruktur. Dieses Verhalten lässt sich auch in Copolymer poly-**316-co-212** erkennen (Abbildung 4.34).

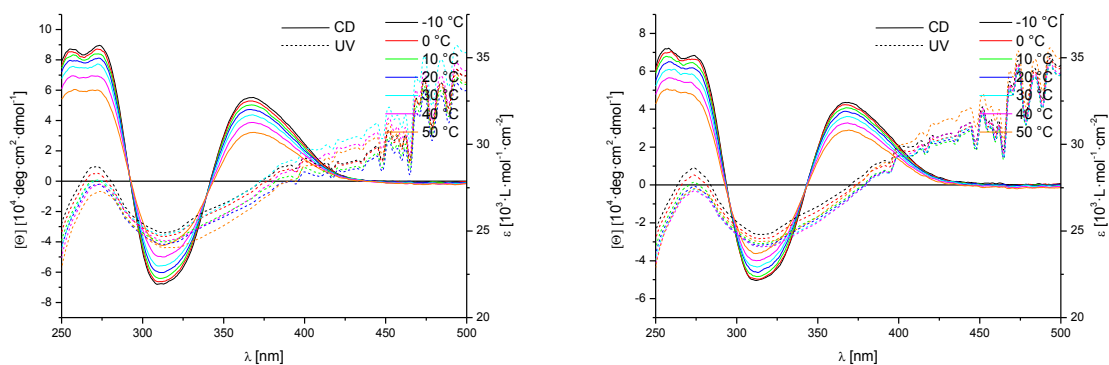


Abbildung 4.34: CD- und UV-Spektren von Homopolymer poly-**316** (links) und Copolymer poly-**316-co-212** (rechts).

Die CD-Spektren von poly-**133-co-212** (vergleiche Kapitel 4.5.1) sind vergleichend mit den CD-Spektren von poly-*ent*-**133-co-212** dargestellt (Abbildung 4.35). Aus dem Kurvenverlauf ist zu erkennen, dass die beiden Polymere poly-**133-co-212** und poly-*ent*-**133-co-212** (wie erwartet) enantiomer zueinander sind.

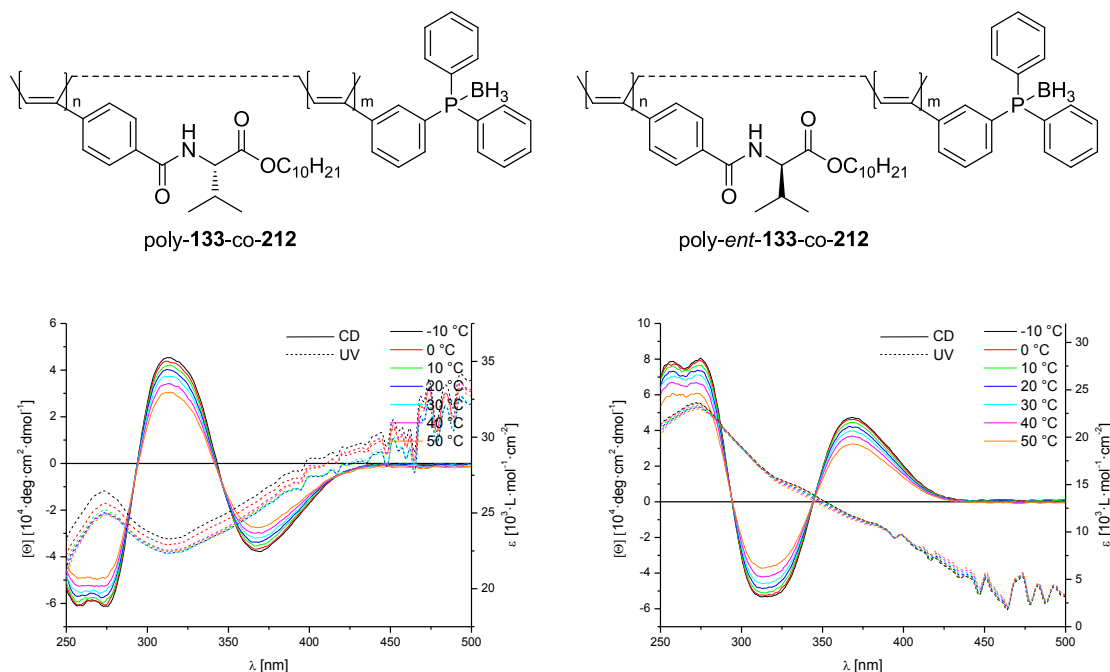
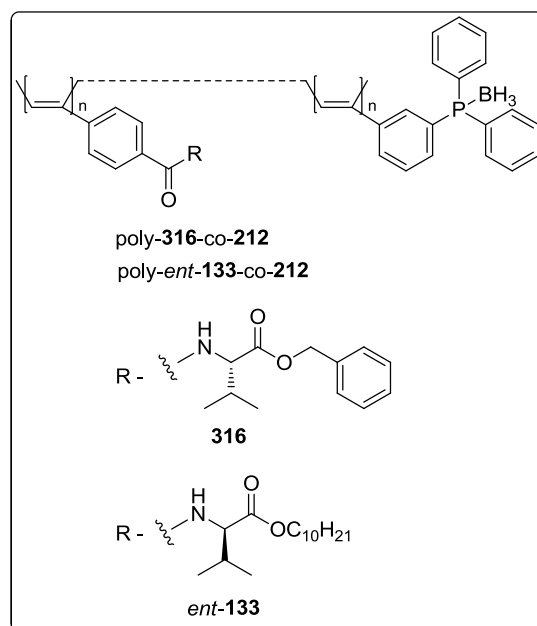
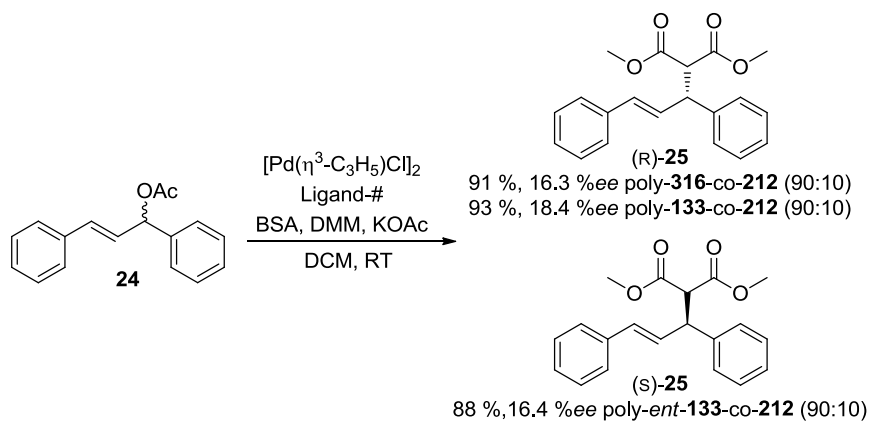


Abbildung 4.35: CD- und UV-Spektren von poly-**133-co-212** (links) und im Vergleich poly-*ent*-**133-co-212** (rechts). Die Spektren zeigen das Vorhandensein enantiomerer Helices.

Die allylische Substitution mit poly-**316-co-212** ergab Produkt **25** mit 16.3 %*ee* bezogen auf das (R)-Enantiomer. Damit hat der auf Valinbenzylester basierende Ligand dieselbe Selektivität wie der auf Valindecylester basierende (poly-**133-co-212**, vergleiche Kapitel 4.5.1). Durch die Änderung der Estergruppe konnte kein Unterschied in der Katalyse erzeugt werden (Schema 4.99).

Das bisher erfolgreichste Copolymer poly-**133**-co-**212** (Kapitel 4.5.1) lieferte das (R)-Enantiomer **25** mit 18.4 %ee. Bei Verwendung des enantiomeren Liganden poly-*ent*-**133**-co-**212** sollte das (S)-Enantiomer **25** mit ähnlichem Enantiomerenüberschuss gebildet werden. Tatsächlich wurde das (S)-Enantiomer **25** mit 16.4 % Enantiomerenüberschuss dargestellt (Schema 4.99). Damit konnte das Vorhandensein enantiomerer Liganden durch die Katalyse (zusätzlich zum CD-Spektrum) bestätigt werden.



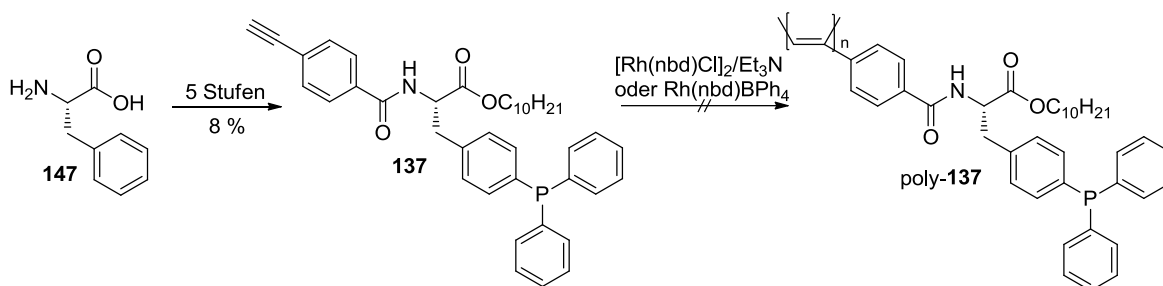
Schema 4.99: Allylische Substitution mit den helikal-chiralen Liganden poly-**316**-co-**212**, poly-**133**-co-**212** und poly-*ent*-**133**-co-**212**.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung neuartiger phosphanylierter, helikal-chiraler Poly(phenyl)acetylene und deren Anwendung als Liganden in der asymmetrischen Übergangsmetallkatalyse.

5.1 Direkte Polymerisation phosphanylierter Monomere mittels $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$

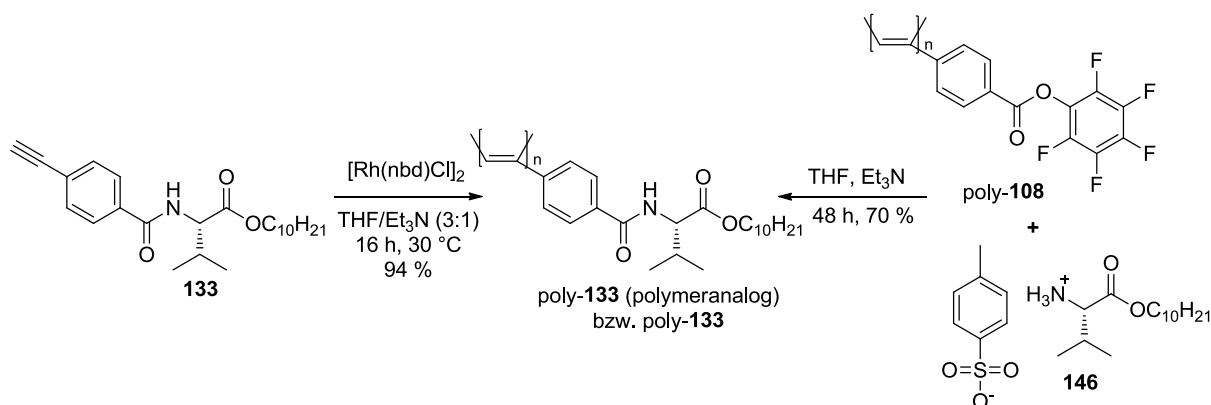
Der erste Ansatz zur Realisierung dieses Ziels bestand aus der direkten (Homo)-Polymerisation zu einem sogenannten all-in-one Polymer. Dabei konnte ausgehend von (S)-Phenylalanin **147** das erste phosphanylierte Monomer PAPhe(PPh₂)Dec **137** erfolgreich synthetisiert werden. Die Polymerisation dieses Monomers mit den Initiatorsystemen $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2/\text{Et}_3\text{N}$ bzw. $\text{Rh}(\text{nbd})\text{BPh}_4$ war jedoch nicht erfolgreich (Schema 5.1). Auch weitere geschützte Phosphan-Derivate wie Phosphansulfide und Phosphan-Borane waren unter diesen Bedingungen nicht polymerisierbar (s. Kapitel 4.1).



Schema 5.1: Synthese des ersten phosphanylierten Monomers PAPhe(PPh₂)Dec **137** und dessen gescheiterte Polymerisationsversuche.

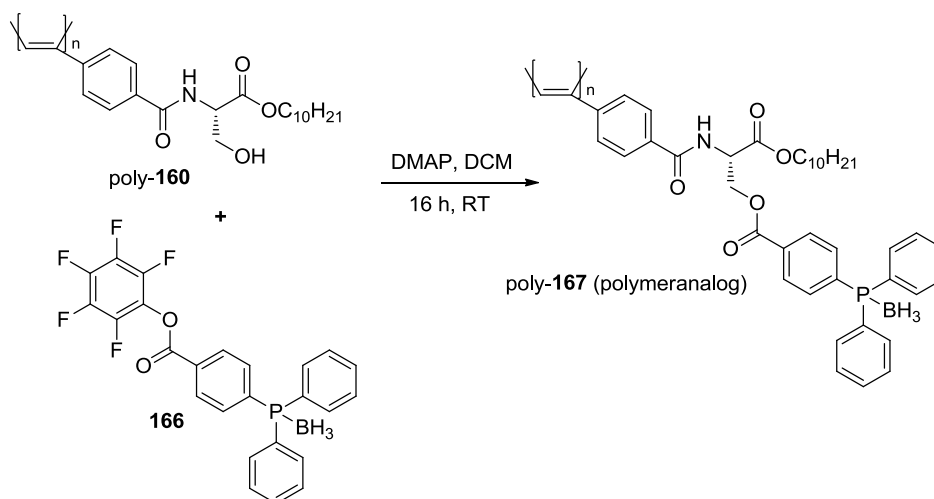
5.2 Polymeranaloge Umsetzung

Nachdem die direkte Polymerisation phosphanylierter Monomere mit $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2/\text{Et}_3\text{N}$ bzw. $\text{Rh}(\text{nbd})\text{BPh}_4$ nicht erfolgreich war, wurde ein Ansatz nach TANG ET AL.^[170] zur Darstellung helikal-chiraler Poly(phenyl)acetylene aus einem nicht stereoregulären Vorläufer getestet. Dabei konnte PPAValDec poly-**133** (polymeranalog) synthetisiert werden. Dieses Polymer bildete auch eine helikal-chirale Überstruktur aus. Damit war die grundlegende Eignung dieser Route zur Darstellung helikal-chiraler Polymere gezeigt. Die chiroptischen Eigenschaften von direkt polymerisiertem und polymeranalog hergestelltem PPAValDec poly-**133** wiesen jedoch deutliche Unterschiede auf. Deshalb wurde nach einer alternativen Route gesucht (Schema 5.2, s. Kapitel 4.2.1).



Schema 5.2: Darstellung von PPAValDec poly-**133** über die polymeranaloge Route (rechts) und über eine direkte Polymerisation (links).

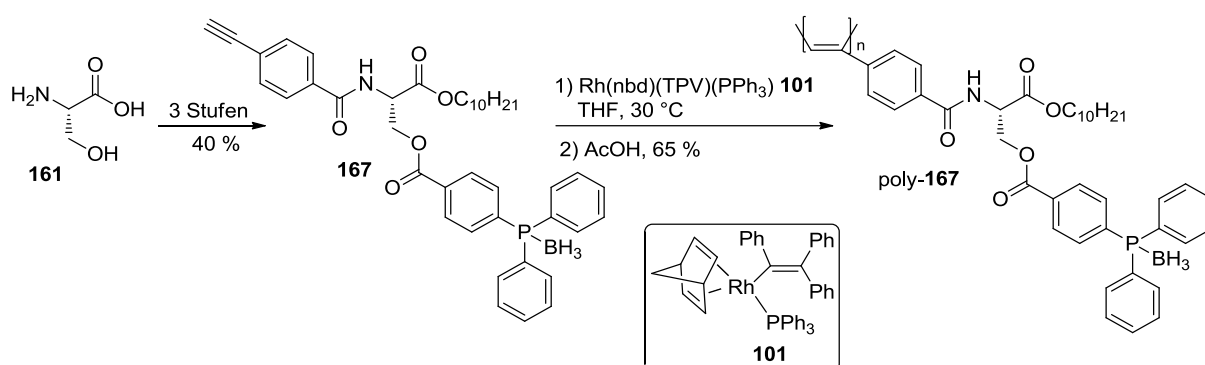
Die polymeranaloge Esterbildung von PPASerDec **160** und phosphanyliertem Aktivester **166** (Schema 5.3) lieferte das erste bekannte, phosphanylierte Poly(phenyl)acetylen, was durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie eindeutig bewiesen wurde. Die CD-Spektren von diesem Polymer poly-**167** (polymeranalog) wiesen auf eine helikale Überstruktur, wenn auch mit schwacher Ausprägung, hin (s. Kapitel 4.2.2). Zu diesem Ansatz hätte eine Optimierung der Reaktionsbedingungen folgen müssen. Es wurde aber eine Möglichkeit der direkten Polymerisation von phosphanylierten Monomeren gefunden.



Schema 5.3: Polymeranaloge Umsetzung von PPASerDec poly-**160** mit phosphanyliertem Aktivester **166** zum ersten bekannten, phosphanylierten Poly(phenyl)acetylen.

5.3 Direkte Polymerisation von phosphanylierten Monomeren mittels $\text{Rh}(\text{TPV})(\text{nbd})(\text{PPh}_3)$

Die klassischen Polymerisationsbedingungen mit $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2/\text{Et}_3\text{N}$ bzw. $\text{Rh}(\text{nbd})\text{BPh}_4$ scheiterten, wie bereits erwähnt, auch an den geschützten phosphanylierten Monomeren. Der zu diesem Zeitpunkt im Arbeitskreis REGGELIN^[190] etablierte Rhodium-TPV **101**-Initiator^[191] vermochte zwar freie Phosphane wie $\text{PAPhe}(\text{PPh}_2)\text{Dec}$ **137** nicht zu polymerisieren, dafür aber Boran-geschützte Varianten. Somit konnte ein direkter Zugangsweg zu phosphanylierten Poly(phenyl)acetylenen wie Serin-Derivat poly-**167** erschlossen werden (Schema 5.4).

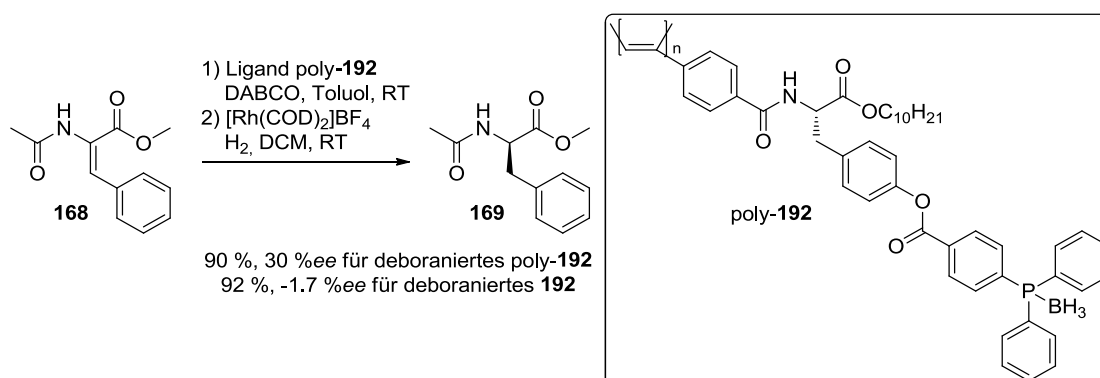


Schema 5.4: Direkte Polymerisation von phosphanylierten Monomeren am Beispiel des Serin-Derivats **167**.

Die helikale Überstruktur von poly-**167** konnte mittels CD-Spektren belegt werden. Der Einsatz von phosphanyliertem Polymer poly-**167** in der Katalyse scheiterte daran, dass bei der polymeranalogen Entschützung der Boran-Gruppe auch eine Eliminierung der Ester-gebundenen 4-Diphenylphosphinobenzoessäure eintrat (s. Kapitel 4.4.1).

Deshalb wurden weitere all-in-one (s. Kapitel 3) Polymere entwickelt und dargestellt. Die Phenylalanin-Derivate poly-**176** und poly-**153** konnten keine helikale Überstruktur ausbilden. Vermutlich ist die sterisch anspruchsvolle Triarylphosphan-Gruppe zu nah am Rückgrat und verhindert dies (s. Kapitel 4.4.2). Des Weiteren wurden die Valin-Derivate poly-**179** und poly-**185** dargestellt. Bei poly-**185** ist durch die isomere Esterposition (im Vergleich zu poly-**179**) auch keine helikale Überstruktur vorhanden. Poly-**179** konnte als helikal-chiraler Ligand nur geringe Enantiomerenüberschüsse in der asymmetrischen Hydrierung erzielen (s. Kapitel 4.4.3).

Die Polymerisation des Tyrosin-Derivats **192** lieferte Polymer mit lediglich 23 % Ausbeute. Das erhaltene Polymer poly-**192** zeigte jedoch exzellente chiroptische Eigenschaften. Die mit poly-**192** als Liganden durchgeführte allylische Substitution lieferte das Produkt (R)-**169** mit 30 % Enantiomerenüberschuss (Schema 5.5). Somit ist poly-**192** das erste phosphanylierte, helikal-chirale Poly(phenyl)acetylen, welches als Ligand eingesetzt moderate Enantiomerenüberschüsse erzeugen konnte! Bei Verwendung des entsprechenden Monomers **192** konnte nur racemisches Produkt erhalten werden (s. Kapitel 4.4.4). Der Transfer der chiralen Information geht daher nur von der Helix und nicht von der Zentrochiralität aus. Mit diesem Ergebnis ist die prinzipielle Eignung der phosphanylierten Poly(phenyl)acetylene als chirale Liganden belegt.

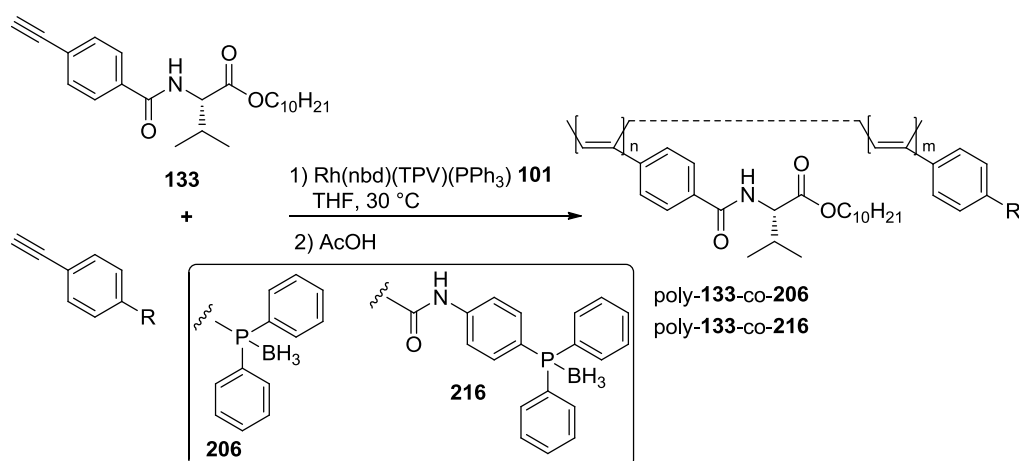


Schema 5.5: Anwendung von Tyrosin-Derivat poly-**192** als chiraler Ligand. Mit diesem Liganden konnten die ersten moderaten Enantiomerenüberschüsse für phosphanylierte Poly(phenyl)acetylene erzeugt werden.

5.4 Copolymere

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war die Verwendung eines Copolymerisationsansatzes, um das Helix-induzierende Zentrum von den Phosphan-Gruppen zu trennen. Realisiert werden konnte dieser Ansatz durch die Copolymerisation von achiralen, phosphanylierten Monomeren und chiralen Monomeren ohne Fähigkeit zur Komplexbildung.

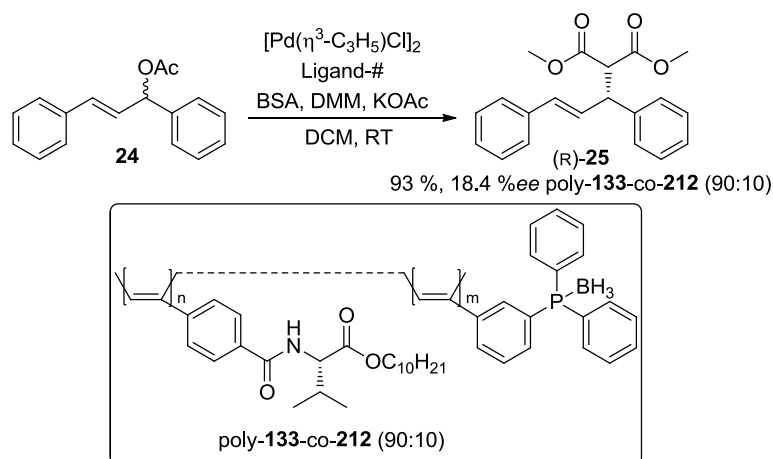
Zunächst wurden möglichst einfache phosphanylierte Monomere dargestellt. Durch Copolymerisation von *para*-Phenyl **206** oder dem Amid-Derivat **216** mit PAValDec **133** konnten Polymere mit helikaler Überstruktur dargestellt werden (Schema 5.6). Durch Veränderung des achiralen Monomeranteils zeigte sich jedoch, dass weder poly-**133-co-206** noch poly-**133-co-216** den *sergeant&soldiers*-Effekt ausbilden. Im Fall von poly-**133-co-206** konnte die Entschützung der Phosphan-Gruppe sowie die Komplexbierung mit einem Rhodium- bzw. Palladium-Precursor durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie gezeigt werden.



Schema 5.6: Copolymerisation von PAValDec **133** mit phosphanylierten *para*-Phenyl **206** bzw. Amid-Derivat **216**.

Die asymmetrischen Katalysen mit poly-**133-co-206** oder poly-**133-co-216** als chiralen Liganden lieferte nur geringe Enantiomerenüberschüsse (s. Kapitel 4.5.1 und 4.5.2).

Erst durch die Verwendung von *meta*-Phenyl **212** in einem Copolymer mit PAValDec **133** konnte ein Ligand geschaffen werden, der in der allylischen Substitution einen Enantiomerenüberschuss von 18.4 %ee für das (R)-Enantiomer **25** erreichen konnte (Schema 5.7, s. Kapitel 4.5.1). Somit konnte mit poly-**133-co-212** die Eignung des Copolymerisationsansatzes für die phosphanylierten, helikal-chiralen Poly(phenyl)acetylene bestätigt werden. Hierbei konnte der Transfer der chiralen Information nur von der Helix bzw. den in der Helix eingebetteten (und von chiralen Monomereinheiten stereoregulär umgebenen) phosphanylierten Monomereinheiten ausgehen.



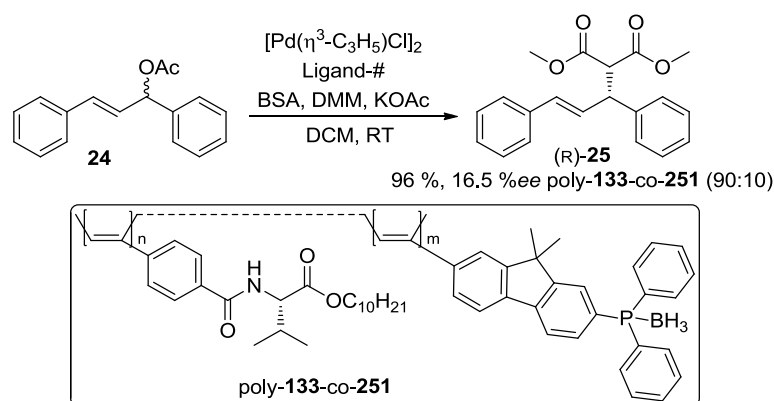
Schema 5.7: Erste deutliche Enantiomerenüberschüsse in der allylischen Substitution mit dem Copolymer poly-**133-co-212** als chiraalem Ligand.

Die Verwendung weiterer phosphanylierter Monomere scheiterte an der Synthese (Aminoisobuttersäure-Derivat **223**, s. Kapitel 4.5.2) oder der Polymerisation (Ethinyl-diphenylphosphan **194** und *ortho*-Phenyl **209**, s. Kapitel 4.5) bzw. lieferte nur racemisches Produkt in der asymmetrischen Katalyse (2-Amino-2-methylpropanol-Derivat **226**, s. Kapitel 4.5.2).

Ein weiteres verwendetes Strukturmotiv waren die Biphenyle. Die Synthese der Biphenyl-Grundstruktur erfolgte über SUZUKI- oder NEGISHI-Kupplung. Dabei wurden insgesamt sechs Biphenyl-Derivate bearbeitet (s. Kapitel 4.5.3).

Die Biphenyle bieten die Möglichkeit den Abstand und den Winkel der Phosphan-Gruppe zum Polymerrückgrat auf viele Arten zu realisieren. Auch hier konnte gezeigt werden, dass die lineare Anordnung von Acetylen- und Phosphan-Gruppe nur wenig selektive Liganden hervorbringt (4,4'-Biphenyl **232**, s. Kapitel 4.5.3, Schema 4.59). Ansonsten konnte kein Trend für eine optimale Monomerstruktur ausgemacht werden. Sobald das Phosphan-Boran in *ortho*-Position zu einer weiteren funktionellen Gruppe stand, konnte das Monomer gar nicht oder nur in geringerer Ausbeute (im Vergleich zu anderen Substitutionsmustern) dargestellt werden. Ebenso konnte eine geringere Ausbeute in der anschließenden Polymerisation beobachtet werden.

Nachdem die strukturelle Ähnlichkeit zwischen den 4,4'-Biphenylen (4,4'-Biphenyl **232**) und den Fluorenen ausgemacht wurde, konnte das Fluoren-Grundgerüst für weitere Monomere genutzt werden. Diese Strukturoptimierung führte zur Konzipierung und Darstellung von phosphanyliertem Fluoren **251** (s. Kapitel 4.5.4 und Schema 5.8). Das daraus erhaltene Copolymer poly-**133-co-251** konnte als Ligand in der allylischen Substitution einen Enantiomerenüberschuss von 16.5 %ee für das (R)-Enantiomer **25** erzeugen (Schema 5.8). Somit konnte das Fluoren-Derivat **251** ähnlich gute Ergebnisse erzielen wie das *meta*-Phenyl **212**.



Schema 5.8: Allylische Substitution mit dem Copolymer poly-**133-co-251** als chiralem Liganden.

Nach den ersten Erfolgen mit dem phosphanylierten Fluoren-Derivat **251** sollte diese Struktur weiter optimiert werden. Die Strukturoptimierung erfolgte durch Installation von Phenylgruppen in der 9-Position des Fluorengrundkörpers. Damit sollte der sterische Anspruch dieses Monomers erhöht werden. Das sterisch anspruchsvollere Fluoren-Derivat **277** konnte erfolgreich synthetisiert und copolymerisiert werden. In den asymmetrischen Katalysen wurden jedoch nur racemische Produktmischungen erhalten (s. Kapitel 4.5.6).

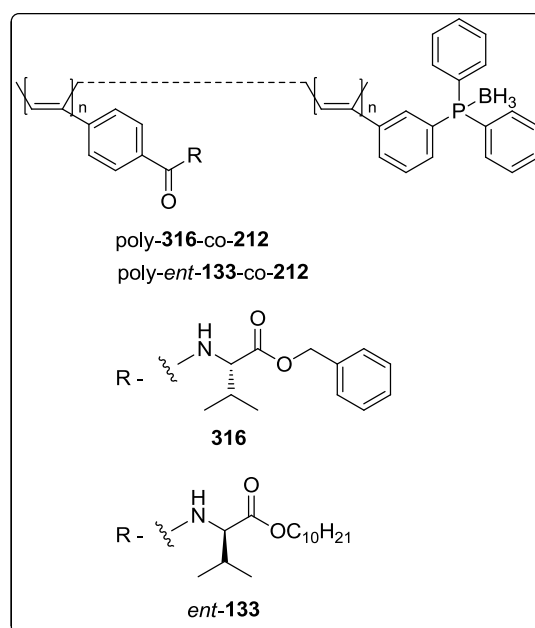
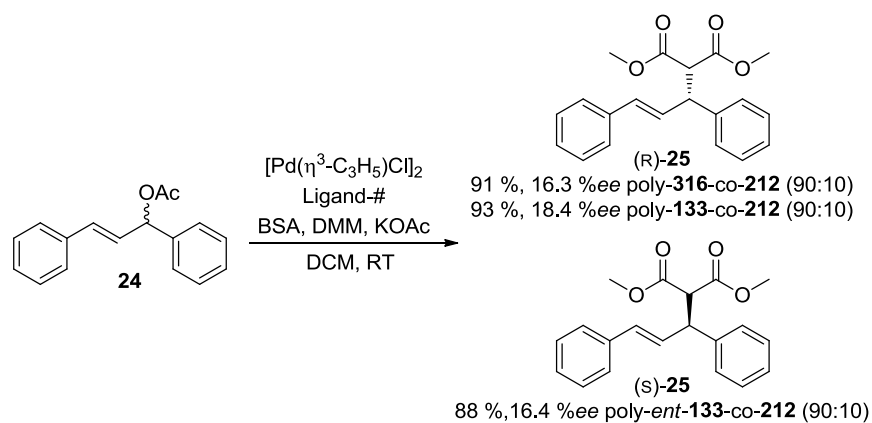
Die Phosphan-Gruppe wurde auch in der 9-Position des Fluoren-Grundkörpers installiert. Die daraus resultierenden Fluorene **264** und **265** konnten ebenso copolymerisiert werden. Die so erhaltenen Copolymere wurden als Liganden eingesetzt, zeigten jedoch kaum Enantioselektivität (s. Kapitel 4.5.5).

Ebenso wurden chirale phosphanylierte Fluorene konzipiert und dargestellt. Das auf (S)-2-Methylbutanol basierende Fluoren **261** konnte mit befriedigender Ausbeute polymerisiert werden, das erhaltene Polymer war jedoch unlöslich. Im Falle von (S)-Citronellol basierendem Fluoren **262** konnte das Polymer nur in geringen Quantitäten erhalten werden. Daher konnten beide chirale, phosphanylierte Poly(fluorenyl)acetylene nicht als Ligand eingesetzt werden (s. Kapitel 4.5.4).

Die Erhöhung des sterischen Anspruchs von *meta*-Phenyl **212** wurde durch Realisierung der tolyl- bzw. mesityl-Derivate (**290** und **278**) versucht (s. Kapitel 4.5.6). Deren Darstellung konnte jedoch nicht erfolgreich durchgeführt werden. Auch die Synthese von Naphthalin- bzw. Acenaphthen-basierenden phosphanylierten Monomeren scheiterten. Das doppelt *meta*-substituierte Phenyl **309** wurde erfolgreich dargestellt, konnte aber nicht polymerisiert werden (s. Kapitel 4.5.7).

Zum Abschluss dieser Arbeit wurde der Einfluss weiterer chiraler Monomere auf die Eigenschaften des erhaltenen copolymeren Liganden untersucht. Als phosphanyliertes achirales Monomer wurde dafür stets das *meta*-Phenyl **212** verwendet. Zunächst wurden chirale Fluorene dargestellt. Fluoren **311** mit (S)-2-Methylbutyl-Seitengruppe war nach Polymerisation unlöslich. Fluoren **314** mit (S)-2,7-Dimethyloctyl-Seitengruppen konnte erfolgreich als Homo- und Copolymer dargestellt werden. Der daraus erhaltene Ligand lieferte jedoch nur racemisches Produkt. Ebenso lieferten die chiralen Monomere PASerDec **160** und PATyrDec **188** copolymerisiert mit *meta*-Phenyl **212** Liganden, die wiederum nur racemisches Produkt erzeugen konnten.

Die Verwendung von PAValBn **316** als chirales Monomer lieferte ähnlich gute Ergebnisse wie bei PAValDec **133** (Schema 5.9). Somit ist der Einfluss der Esterseitenkette für die Güte der anschließenden Katalyse zu vernachlässigen bzw. Decyl- und Benzylester ergeben dieselben Ergebnisse. Mit enantiomerem PAValDec *ent*-**133** wurde die enantiomere Helix erzeugt, die – wie erwartet – in der allylischen Substitution das jeweilige Enantiomer im Überschuss entstehen lässt (s. Kapitel 4.5.8).

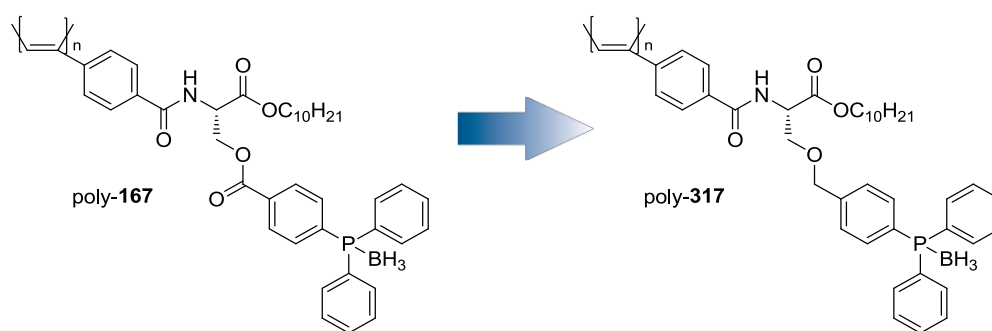


Schema 5.9: Allylische Substitution mit den Copolymeren poly-**316**-co-**212**, poly-**133**-co-**212** und poly-*ent*-**133**-co-**212**.

Das Ziel dieser Arbeit war die Synthese und Anwendung eines phosphanylierten, helikal-chiralen Poly(phenyl)acetylen. Zusammengefasst kann gesagt werden, dass dieses Ziel in Form einiger Homopolymere und mehrerer Copolymere erfolgreich erreicht werden konnte. Die erzielten Enantiomerenüberschüsse waren nur moderat, was aber dem System geschuldet ist. Der im Stand der Forschung gegebene Überblick über die vorhandene Literatur phosphanylierter, helikal-chiraler Polymere bestätigt die Schwierigkeit dieses Vorhabens. Im folgenden abschließenden Kapitel wird ein Ausblick über weitere Modifikationen und Lösungsansätze gegeben, die eine Systemverbesserung erreichen können.

5.5 Ausblick

In dieser Arbeit konnten einige phosphanylierte all-in-one Polymere auf Aminosäure-Basis dargestellt werden. Dennoch ist die Vielfalt der derivatisierbaren Aminosäuren noch nicht erschöpft. So können beispielsweise Asparaginsäure, Glutaminsäure oder Lysin ebenso die Grundstruktur eines phosphanylierten Monomers darstellen. Des Weiteren sollte die Serin-Grundstruktur als phosphanyliertes Monomer zugänglich gemacht werden. Um die bei der Entschützung auftretende Eliminierung (s Kapitel 4.4.1) zu unterdrücken, muss die Abgangsgruppenqualität herabgesetzt werden. Eine Möglichkeit dafür wäre die Verwendung einer Etherbindung statt der bisher in **167** verwendeten Esterbindung (Schema 5.10). Für weitere Derivatisierungen kann beim Phosphan-Baustein von einer *para*- zu einer *meta*- oder *ortho*-Substitution gewechselt werden.



Schema 5.10: Strukturoptimierung des phosphanylierten Serin-Derivats **167**.

Bei den Copolymeren lag der Fokus auf der Variation der achiralen, phosphanylierten Monomere. Die Auswirkungen verschiedener chiraler Monomere wurde nur am Rande bearbeitet. Dabei konnte jedoch festgestellt werden, dass die Art der Aminosäure-Seitenkette einen wesentlichen Einfluss auf die erzielten Enantiomerenüberschüsse des späteren Ligand-Metall-Komplexes besitzt (s. Kapitel 4.5.8). Deshalb sollte eine Reihe mit Aminosäuren, deren aliphatische Reste steigenden sterischen Anspruch besitzen, erstellt werden (Abbildung 5.1). Die Ergebnisse aus diesen Experimenten sollten wiederum Rückschlüsse für weitere Änderungen des Systems liefern.

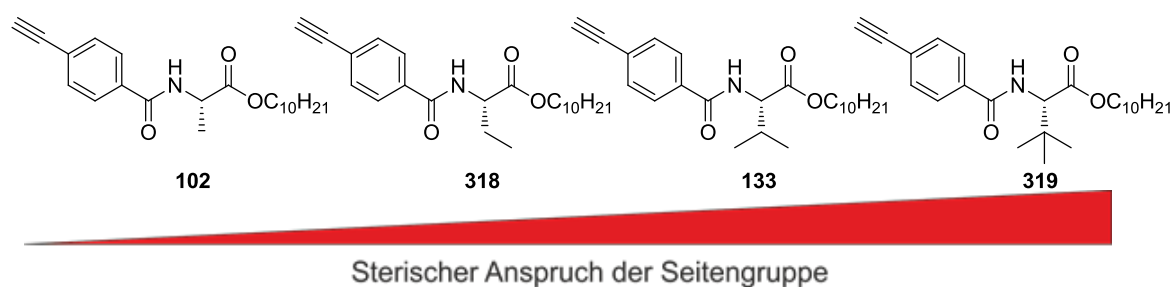


Abbildung 5.1: Chirale Monomere basierend auf Aminosäuren mit aliphatischen Seitenketten geordnet nach deren sterischen Anspruch.

Die Copolymere poly-133-co-206 und poly-133-co-216 (s. Kapitel 4.5.1 und 4.5.2 bzw. Kapitel 5.4, Schema 5.6) konnten keinen *sergeant&soldiers*-Effekt ausbilden. Daher sollte nach Gründen für diesen Sachverhalt geforscht werden. Eine mögliche Erklärung wäre die Ausbildung eines Blockcopolymeren statt eines statistischen Copolymeren durch stark unterschiedliche Polymerisationsgeschwindigkeiten der einzelnen Monomere. Bei solchen Blockcopolymeren würde der achirale, phosphanylierte Block nicht auf voller Länge eine helikale Überstruktur ausbilden.

Ein Polymerisationsansatz sollte mittels ^1H -NMR-Spektroskopie verfolgt werden. Die Abnahme der isoliert vorliegenden Signale der terminalen Alkine ergibt Aufschluss über die Polymerisationsgeschwindigkeit bzw. den Einbau der jeweiligen Monomere.

Alternativ kann die lebende Polymerisation dafür ausgenutzt werden ein nahezu statistisches Polymer darzustellen. Dazu sollte ein Gemisch der beiden Monomere zum Polymerisationsansatz so zu dosiert werden, dass voriges Monomer bereits vollständig verbraucht wurde. Auch ein Blockcopolymer kann so hergestellt werden. Die chiroptischen Eigenschaften bzw. die Eignung der jeweiligen Polymere als Liganden können anschließend verglichen werden.

Der Vergleich der Ergebnisse (insbesondere der CD-Spektren) von PPAPhe(PPh₂-BH₃)Dec poly-**153** (s. Kapitel 4.4.2, Abbildung 4.10) und PPASer(PPh₃-BH₃)Dec poly-**167** (s. Kapitel 4.4.1, Abbildung 4.8) deuten darauf hin, dass die sterisch anspruchsvolle Triarylphosphan-Gruppe nicht zu nah an dem Rückgrat liegen darf. Ansonsten kann keine Helix ausgebildet werden. Das könnte auch der Fall bei *para*-Phenyl **206** sein, sodass bei dem Copolymer poly-**133-co-206** kein *sergeant&soldier*-Effekt ausgebildet werden konnte.

Um zu überprüfen, ob *para*-Phenyl **206** überhaupt eine helikale Überstruktur ausbilden kann, sollten weitere Polymere dargestellt werden. Ein solches Polymer könnte ein chiral initiiertes poly-**206** (mit chiraler Kopfgruppe) oder ein strukturell möglichst ähnliches aber Phosphor-chirales Phosphan (wie **320**, Abbildung 5.2) sein. Chiral initiiertes poly-**206** und poly-**320** sollten helikale Überstrukturen besitzen, sofern die Triarylphosphan-Gruppe deren Ausbildung nicht stört.

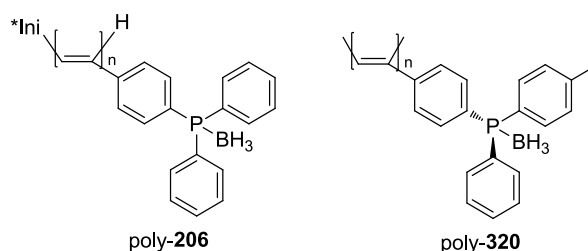


Abbildung 5.2: Zwei Möglichkeiten zur Realisierung helikal-chiraler Poly(phenyl)acetylene auf Basis von Triarylphosphanen (chiral initiiert links und chirales Phosphor-Zentrum rechts).

Ebenso ist die Verkleinerung des phosphanylierten Monomers zu der Form PAP(Me)₂ denkbar (Abbildung 5.3). Hierbei sollte die sterische Hinderung vernachlässigbar sein.

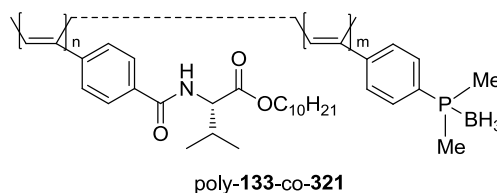
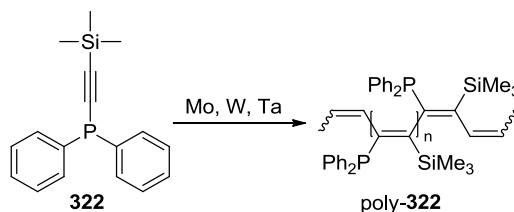


Abbildung 5.3: Verwendung des kleinstmöglichen phosphanylierten Phenylacetylen in einem Copolymer.

Zweifach substituierte Acetylene können mit Hilfe von Tantal-, Molybdän- oder Wolfram-Komplexen^[228-230] polymerisiert werden. Mit dieser Methode könnte das geschützte Ethinylphosphan **322** (Vorstufe von **193**, s. Kapitel 4.5, Schema 4.35) für die Polymerisation zugänglich gemacht werden (Schema 5.11).



Schema 5.11: Mögliche Polymerisation des phosphanylierten, disubstituierten Acetylens **322**.

Bei den oben genannten Punkten wurde angenommen, dass die bereits hergestellten (Co)-Polymere wenig selektive Liganden hervorbringen und daher strukturell verbessert werden müssten. Die asymmetrischen Katalysen sind jedoch Systeme, die von einer Vielzahl von Variablen beeinflusst werden.

Darunter fällt die Wahl des Lösemittels, zumal bekannt ist, dass PPAValDec poly-**133** durch Wechsel des Lösemittels von Chloroform zu Toluol seine vorgezogene Helixgängigkeit wechselt.^[231] Diese beiden Helixformen sind diastereomorph zueinander. Daher kann bei Verwendung eines anderen Lösemittels ein völlig anderes Ergebnis der asymmetrischen Katalysen resultieren.

Eine weitere Variable, die nicht nur Reaktionszeit, sondern auch Ausbeute und die Selektivität der gebildeten Produkte beeinflusst, ist die Temperatur.

Eine Kombination aus chiralem Ligand und Übergangsmetall kann einen „privileged chiral catalyst“ ergeben, welcher hohe Enantioselektivitäten über eine Breite verschiedener Reaktionstypen und Substrate erzeugt. Die geringe Anzahl solcher allgemein verwendbaren „privileged chiral catalyst“ zeigt jedoch, dass asymmetrische Katalysatoren häufig nur für spezifische Reaktionen gute Enantioselektivitäten ergeben. Somit kann auch die Verwendung verschiedener Substrate oder der Wechsel der Katalysereaktion eine Verbesserung des Systems ergeben.

Die Selektivität eines asymmetrischen Katalysators wird über multiple Parameter bestimmt. Darunter befinden sich Lösemittel, Temperatur, Art der Katalysereaktion und Art des Substrats. Das macht die Suche nach einem selektiven asymmetrischen Katalysator sehr aufwendig. Dennoch ist dieser Aufwand im Hinblick eines erfolgreichen asymmetrischen Katalysators gut investiert.

6 Experimenteller Teil

6.1 Allgemeine Arbeitsbedingungen

Dünnschichtchromatographie (DC): Qualitative Dünnschichtchromatographie wurde auf Kieselgelfertigplatten SilG/UV₂₅₄ (Schichtdicke 0.25 mm) der Firma Macherey Nagel & Co., Düren, durchgeführt. Die Chromatogramme werden mit Kammersättigung erstellt, unter UV (254 nm) untersucht und mit einer 1 %igen (w/w) Kaliumpermanganatlösung und durch Erhitzen mit einem Heißluftfön fixiert.

Kernresonanzspektroskopie (NMR): Die NMR-Spektren wurden mit Spektrometern der Firma Bruker (DRX500, AC300, AR300) aufgenommen und mit der Software MestReNova (Version 10.0, Mestrelab Research S.L.) ausgewertet. Das verwendete Lösungsmittel, die Messfrequenz und die Messtemperatur sind den chemischen Verschiebungen in Klammern vorangestellt. Die Spektren wurden auf die chemische Verschiebung der jeweiligen Lösemittel referenziert:

¹H-NMR (CDCl₃) δ = 7.26 ppm

¹³C-NMR (CDCl₃) δ = 77.16 ppm

¹H-NMR (DMSO-d₆) δ = 2.50 ppm

¹³C-NMR (DMSO-d₆) δ = 39.52 ppm

Die ³¹P-NMR-Spektren wurden mit 85 %iger H₃PO₄ als externer Standard kalibriert.

Die Feinstrukturen der Signale wurden wie folgt gekennzeichnet: „s“ (Singulett), „d“ (Dublett), „t“ (Triplett), „q“ (Quartett), „m“ (Multiplett), „br“ (breit). Aus den breitbandenentkoppelten Spektren wurden die Lage der ¹³C-Signale entnommen und mit Hilfe der 2D-Spektren wurden diese zugeordnet. Signale, die nicht eindeutig zugeordnet werden konnten, wurden entsprechend gekennzeichnet.

Schmelzpunkt (T_M): Die Schmelzpunkte wurden an dem Schmelzpunktbestimmungsgerät SG 2000 (HWS-Laboratoriumstechnik) bestimmt und sind unkorrigiert.

Massenspektrometrie (MS): Die MS-Spektren wurden an den Spektrometern Impact II (APCI und ESI, Firma Bruker Daltonik), Finnigan MAT 95 (EI) und Fisons MD 800 (EI) aufgenommen.

Elementaranalyse (EA): Die Elementaranalysen wurden an einem C,H,N,S-Analyseapparat Vario EL III der Firma Elementar durchgeführt.

Drehwert (ORD): Anton Paar MCP 300. In 1 dm Küvetten wurden die Wellenlängen 589 nm, 579 nm, 546 nm, 436 nm, 405 nm und 365 nm gemessen. Der spezifische Drehwert ergibt sich aus folgender Gleichung:

$$[\alpha]_{\lambda}^T = \frac{\alpha_{\text{Messung}}}{d} \cdot \frac{100}{c}$$

T - Temperatur [°C]

λ – Wellenlänge [nm]

d - Küvettenlänge [dm]

c – Konzentration [g/100 mL]

CD-Spektroskopie: Spektrometer JASCO J-810 mit angeschlossenem Peletierelement PTC-423S/15 (Temperaturregelung der Küvette). Die Messungen in 1 cm Quarz-Küvetten. Zur Probenvorbereitung wurde das Polymer in CHCl_3 (von CaH_2 destilliert, $\sim 3\text{mg}/250\text{ mL}$) gelöst. Die vom Spektrometer ausgegebene Elliptizität Θ (in Abhängigkeit der Wellenlänge) wurde nach unten stehender Gleichung umgerechnet.^[232]

$$[\Theta] = \frac{\Theta}{10 \cdot c \cdot d} = \frac{\Theta \cdot M \cdot V}{10 \cdot m \cdot d}$$

$[\Theta]$ – molare Elliptizität [$\text{deg cm}^2 \text{ dmol}^{-1}$]

Θ – Elliptizität [mdeg]

c – Konzentration der Lösung [mol L^{-1}]

d – Schichtdicke [cm]

M – Molare Masse (der Wiederholungseinheit) [g mol^{-1}]

V – Volumen der Lösung [mL]

n – Stoffmenge [mol]

UV-Spektroskopie: Die gleichzeitig zur CD-Spektroskopie gemessene UV-Absorption wird nach folgender Gleichung in molare Absorption umgerechnet:

$$\varepsilon = \frac{A}{c \cdot d} = \frac{A \cdot M \cdot V}{m \cdot d}$$

ε - molarer Absorptionskoeffizient [$\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$]

A – Absorption

c – Konzentration [mol L^{-1}]

d – Schichtdicke [cm]

M – Molare Masse [g mol^{-1}]

m – Probenmasse [g]

V – Volumen [L]

Bei Copolymeren wurde die benutzte molare Masse aus den molaren Massen der Monomere gewichtet nach ihren Molenbrüchen benutzt.

Schutzgas: Argon der Qualität 4.8. Durch Leiten über Cu_2O wurde Sauerstoff und zusätzlich durch Blaugel, Molsieb 4 Å, konz. H_2SO_4 , Phosphorpentoxid mit Indikator (Sicapent®) und KOH wurde Wasser entfernt.

Flashsäulenchromatographie: Die Apparaturen wurden von der Firma Glasgerätebau Ochs GmbH bezogen. Kieselgel 60 (15-40 μm) der Firma Merck wurde als stationäre Phase benutzt. Die Säulen wurde bei einem Druck von 2.0-2.5 bar betrieben. Vor der Benutzung wurde das Kieselgel mit Methanol, Essigester und Petrolether konditioniert.

Edukte, Reagenzien und wasserfreie Lösungsmittel: Edukt und Reagenzien wurden über Händler (ABCR, Sigma-Aldrich, Acros, Grüssing, Carbolutions, Fluka) bezogen und direkt eingesetzt oder nach gegebenen Vorschriften aufgereinigt. DCM und CHCl_3 wurden über CaH_2 und Toluol, THF, Et_2O über Natrium/Benzophenon abdestilliert. Weitere wasserfreie Lösungsmittel wurden über Molsieb gelagert in einer Septenflasche gekauft.

Gelpermeationschromatographie (GPC): HPLC-Pumpe (Jasco), zwei Säulen MZGel Sdplus 103 Å und 105 Å mit Ausschlussgrenzen von 70 000 und 4 000 000 im Ofen (30 °C), UV975-Detektor (Jasco) 254 nm für PS. Zur Probenvorbereitung wurde 1 mg Polymer in 0.2 mL THF (1 Tropfen Toluol pro 10 mL THF als interner Standard) gelöst. Der Fluss betrug 1.0 ml/min

bei einem Druck von 35-38 bar. Die Kalibrierung erfolgte anhand von PS-Standards (Macherey-Nagel GmbH & Co. KG).

Laborjournalnummern: SA-### ist den entsprechenden Experimenten zugeordnet.

6.2 Synthese von Ausgangsmaterialien und Reagenzien

Die nachfolgenden Chemikalien werden nach Literaturvorschriften synthetisiert. Die erhaltenen analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben.

Diphenylphosphan^[233], Diphenylphosphan-Boran-Komplex^[234],

1,3-Diphenylprop-2-en-1-ol und 1,3-Diphenylprop-2-enylacetat^[235],

Rh(nbd)[B(C₆H₅)₄]^[236],

[Rh(COD)Cl]₂ und [Rh(COD)₂]BF₄^[237],

2-Brom-7-iodfluoren^[211]

(s)-Dihydrocitronellol und (s)-Dihydrocitronellylbromid^[215],

(s)-1-Brom-2-methylbutan^[214],

2-Iodbenzoesäuremethylester^[217],

4-(Trimethylsilylethynyl)phenylboronsäure^[238] und

2-(Trimethylsilylethynyl)phenylboronsäure^[239],

1,3-Dibrom-5-iodbenzol und 1,3-Dibrom-5-trimethylsilylphenylacetylen^[226],

2,7-Dibromfluoren^[219],

2,7-Dibrom-9-phenyl-fluoren-9-ol und 9,9-Diphenyl-2,7-dibromfluoren^[220],

5,6-Dibromacenaphthen^[224],

6-Bromacenaphthen-5-carbaldehyd^[225],

Di-(o-tolyl)phosphanchlorid^[221] und Dimesitylphosphanchlorid^[240],

1,8-Diiodnaphthalin^[222], 1-(Trimethylsilylethynyl)-8-iodnaphthalin^[223]

6.3 Allgemeine Arbeitsvorschriften

6.3.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese vom Aminosäuredecylester-Ammoniumtosylaten : AAV1

In Modifikation einer Literaturvorschrift^[62] wird in einem Einhalskolben mit aufgesetztem Wasserabscheider sowie DIMROTH-Kühler eine Suspension aus der entsprechenden Aminosäure (1.00 Äq), *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat (1.20 Äq), 1-Decanol (2.00-4.50 Äq) und Benzol bzw. Toluol (0.25-0.30 M bzgl. Aminosäure) für 16 h zum Rückfluss erhitzt.

Die erhaltene Lösung wird auf ein Drittel des Volumens eingengt und dieses Volumen mit PE wieder aufgefüllt. Zum Ausfällen des Rohprodukts wird auf -28 °C gekühlt. Das abfiltrierte Rohprodukt wird in einer Mischung aus PE/EE kristallisiert.

6.3.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur SONOGASHIRA-Reaktion: AAV2

In Modifikation einer Literaturvorschrift^[199] wird in einem ausgeheizten Schlenkkolben das Arylhalogenid (1.00 Äq) vorgelegt und in absolutiertem und entgastem Et₃N oder einer Mischung aus THF/Et₃N gelöst. Eine Katalysatormischung bestehend aus Kupfer(I)iodid (0.02 Äq), Triphenylphosphan (0.02 Äq) und Bis(triphenylphosphan)palladium(II)-chlorid (0.01 Äq) wird zugegeben. Anschließend wird Trimethylsilylacetylen **138** (1.00 Äq für Dihalogenaromaten, die einfach abreagieren sollen und bis zu 2.00 Äq für Monohalogenaromaten) hinzugefügt und das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur bis zum vollständigen Umsatz gerührt.

Das Reaktionsgemisch wird über eine Kieselgelschicht filtriert und mit DCM oder Et₂O nachgespült. Das Filtrat wird im Vakuum vom Lösemittel befreit und das Rohprodukt weiter aufgereinigt. Falls nichts Anderweitiges angegeben wird das Rohprodukt auf Kieselgel immobilisiert und mittels Säulenchromatographie über Kieselgel (PE oder PE/EE) aufgereinigt.

6.3.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von Triarylphosphan-Boran-Komplex: AAV3

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[54] wird in einem ausgeheizten Schlenkkolben der Bromaromat (1.00 Äq) in THF_{abs} (0.5 M) vorgelegt. Die Lösung wird auf -78 °C gekühlt und anschließend 1.00 Äq *n*-BuLi zugetropft. Nach 1 h bei -78 °C wird eine Lösung aus 1.00 Äq Diphenylphosphanchlorid in THF (2-3 M) langsam zugegeben. Das Reaktionsgemisch erreicht bei Rühren über Nacht Raumtemperatur. Der vollständige Umsatz wird mittels DC untersucht.

Das Reaktionsgemisch wird wieder auf -78 °C gekühlt und 1.00-1.50 Äq Boran-THF 1 M zugegeben. Nach 3 h bei Raumtemperatur wird Et₂O und Wasser hinzugefügt und die wässrige Phase zwei Mal mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Brine gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und im Vakuum vom Lösemittel befreit. Anschließend wird über Säulenchromatographie aufgereinigt.

Im Fall von Trimethylsilylacetylen-derivatisierten Halogenaromaten wird nur 1.00 Äq Boran-THF 1 M verwendet und nach 3 h Reaktionszeit bei Raumtemperatur 2.00 Äq Tetrabutylammoniumfluorid-Trihydrat hinzugefügt. Nach weiteren 2 h wird mit Et₂O verdünnt, mit ges. NH₄Cl sowie Brine gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, das Lösemittel entfernt und mittels Säulenchromatographie aufgereinigt.

6.3.4 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Alkylierung von Fluorenen: AAV4

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[241] wird in einem ausgeheizten Schlenkkolben das entsprechende Fluoren (1.00 Äq) in THF_{abs} gelöst (ca. 0.15 M) und unter Eiskühlung 3.00 Äq KOtBu zugegeben. Die Reaktionsmischung wird für 30 Minuten bei dieser Temperatur gerührt. Das Alkylbromid (3.00 Äq) wird über einen Zeitraum von 1 h zugetropft, die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt und für 16 h gerührt.

Das Reaktionsgemisch wird mit Ether verdünnt, mit Wasser und Brine gewaschen, die organische Phase über MgSO₄ getrocknet und im Vakuum vom Lösemittel befreit. Das überschüssige Alkylbromid wird im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wird mittels Säulenchromatographie aufgereinigt (PE bzw. PE/EE).

6.3.5 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur NEGISHI-Reaktion: AAV5

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[210] wird in einem ausgeheizten Schlenkkolben mit aufgesetztem Metallkühler und Argonballon der Bromaromat (1.05 Äq) in THF_{abs} (0.5 M) vorgelegt. Die Lösung wird auf -78 °C gekühlt bevor 1.05 Äq *n*-BuLi langsam zugetropft werden.

In einem zweiten ausgeheizten Schlenkkolben werden 1.10 Äq ZnCl₂ im Vakuum geschmolzen, nach Abkühlen in THF_{abs} (0.5 M) gelöst und zur Lösung des lithiierten Aromaten kanüliert. Diese Lösung wird für 1 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend werden der Iodaromat (1.00 Äq) sowie Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) (0.03 Äq) hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wird für 16 h zum Sieden erhitzt.

Nach Abkühlen wird ges. NH₄Cl zugefügt und das Gemisch zwei Mal mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser und Brine gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und im Vakuum vom Lösemittel befreit. Der Rückstand wird mittels Säulenchromatographie über Kieselgel aufgereinigt (PE/EE oder PE).

6.3.6 Allgemeine Arbeitsvorschrift zum Halogenaustausch mittels Lithiierung: AAV6

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[226] wird 1.00 Äq des Di- oder Tribromaromaten in THF_{abs} (0.3 M) gelöst. Die Lösung wird auf -78 °C gekühlt und 1.00 Äq *n*-BuLi langsam zugetropft. Die Lithiierung wird für 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird eine Lösung aus 1.00 Äq Iod in THF_{abs} (0.7 M) langsam zugetropft, das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt und für 16 h gerührt.

Das Reaktionsgemisch wird mit EE verdünnt, mit ges. NaHSO₃, Wasser und Brine gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und im Vakuum vom Lösemittel befreit.

6.3.7 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Polymerisation mit $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2/\text{Et}_3\text{N}$: AAV7

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[168] wird in einem ausgeheizten Schlenkkolben das Monomer (1.00 Äq) vorgelegt, in entgastem $\text{THF}_{\text{abs}}/\text{Et}_3\text{N}_{\text{abs}}$ (3:1, 0.7 M) gelöst und auf 30 °C erwärmt. In einem zweitem ausgeheizten Schlenkkolben wird eine 7.0 M $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ **99**-Lösung in THF_{abs} hergestellt.

Für ein Polymer mit Kettenlänge 500 werden 0.001 Äq $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ **99**-Lösung so schnell wie möglich zur temperierten Monomer-Lösung gegeben. Bei einsetzender Polymerisation färbt sich die Lösung rot und wird viskos. Nach 16 h wird mit dem doppelten Volumen THF verdünnt und in mindestens das zehnfache Volumen MeOH getropft. Das ausgefallene Polymer wird bei 3000 rpm für 30 Minuten zentrifugiert. Das gesammelte Pellet wieder in THF aufgenommen und ein zweites Mal in MeOH gefällt und zentrifugiert. Das so entstandene Pellet wird in einem geeigneten Lösemittel (Benzol oder Dioxan) gelöst, in flüssigem Stickstoff eingefroren und lyophilisiert.

6.3.8 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Polymerisation mit Rhodium-TPV: AAV8

Die folgende Vorschrift ist geeignet für Polymerisationsansätze bis 2 g Monomer.

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[191] wird in einem ausgeheizten Schlenkkolben 172.0 mg (0.51 mmol, 1.00 Äq) Triphenylvinylbromid **170** vorgelegt und in 10.0 mL $\text{Et}_2\text{O}_{\text{abs}}$ gelöst. 32.0 mg (4.62 mmol, 9.00 Äq) frisch geschnittenes Lithium wird im Gegenstrom zugegeben. Das Gemisch wird bis zum Bestehenbleiben einer kräftigen lila Färbung gerührt (ca. 40 Minuten).

In einem zweiten ausgeheizten Schlenkkolben wird eine Mischung aus 4.07 mg (8.83 μmol , 1.00 Äq) $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ **99** und 13.89 mg (52.97 μmol , 6.00 Äq) Triphenylphosphan ohne Gegenstrom vorgelegt und anschließend der Kolben mehrmals evakuiert und mit Argon geflutet. Das Gemisch wird in 8.19 mL THF_{abs} gelöst bevor 0.71 mL (0.05 mmol/mL, 35.3 μmol , 4.00 Äq) der zuvor hergestellten Triphenylvinyllithium-Lösung zugegeben werden. Die orangene Lösung wird für 1 h gerührt, bevor sie für die folgenden Polymerisationen eingesetzt wird.

In einem weiteren ausgeheizten Schlenkkolben wird das Monomer oder für Copolymere verschiedene Monomere vorgelegt und in THF_{abs} gelöst (0.3 M). Die Lösung wird auf 30 °C temperiert, stark gerührt und 0.002 Äq (2.0 µmol/mL) der Rhodium-TPV-Lösung auf einmal zugegeben.

Der Polymerisationsansatz wird für 16 h bei Raumtemperatur gerührt, wird dabei dunkler und viskoser. Zum Abbruch der Reaktion werden 0.1-0.2 mL Essigsäure zugegeben. Das Polymer wird durch Fällung in das zehnfache Volumen MeOH erhalten. Das ausgefallene Polymer wird bei 3000 rpm für 30 Minuten zentrifugiert. Das gesammelte Pellet wieder in THF aufgenommen und in zweites Mal in MeOH gefällt und zentrifugiert. Das so entstandene Pellet wird in einem geeigneten Lösemittel (Benzol oder Dioxan) gelöst, in flüssigem Stickstoff eingefroren und lyophilisiert.

6.3.9 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Deboranierung von Polymeren: AAV9

In einem ausgeheizten Schlenkfinger wird das Polymer vorgelegt, 15-20 Äq (bezogen auf die phosphanylierten Wiederholungseinheiten) DABCO werden hinzugefügt und die Mischung in entgastem Toluol_{abs} gelöst ($c > 20$ mg/mL). Nach 16 h wird das Polymer in entgastem MeOH gefällt, zentrifugiert, der Überstand abdekantiert, das Polymer in einen Schlenkkolben überführt, im Hochvakuum getrocknet und anschließend unter Argon-Atmosphäre gesetzt.

Das so erhaltene entschützte Polymer wird direkt in den Katalysen eingesetzt.

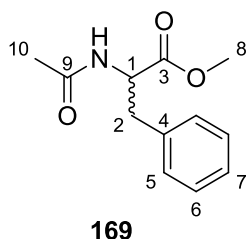
Für NMR-Komplexierungsexperimente wird [Rh(nbd)Cl]₂ **99** (0.50 Äq) oder [Pd(allyl)Cl]₂ (0.50 Äq) in einem Schlenk-NMR-Röhrchen vorgelegt und eine Lösung aus 1.00 Äq (bezogen auf die phosphanylierten Wiederholungseinheiten) entschütztes Polymer in 0.60 mL entgastem CDCl_{3abs} zugegeben.

6.3.10 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur asymmetrischen Hydrierung: AAV10

In Anlehnung an die Literatur^[193] wird das nach AAV9 entschützte Polymer (0.01 mmol, 0.02 Äq bezogen auf die phosphanylierten Wiederholungseinheiten) zusammen mit 2.030 mg (0.005 mmol, 0.01 Äq) $\text{Rh}(\text{COD})_2\text{BF}_4$ und 109.6 mg (0.50 mmol, 1.00 Äq) *N*-Acetamidozimtsäuremethylester **168** in einem ausgeheizten Schlenkkolben vorgelegt. Die Mischung wird in DCM_{abs} gelöst, drei Mal bis zum Sieden der Lösung evakuiert und mit Argon begast. Anschließend wird ein H_2 -Ballon aufgesetzt und drei Mal bis zum Sieden der Lösung evakuiert und mit H_2 begast.

Nach 16 h wird die Reaktionsmischung auf Kieselgel immobilisiert und über eine Kieselgelfritte eluiert (MeOH) und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Der vollständige Umsatz wird mittels NMR bestätigt. Der Rückstand wird mittels Säulenchromatographie über Kieselgel aufgereinigt (PE/EE 1:5). *N*-Acetylphenylalaninmethylester **169** wird als farbloser Feststoff erhalten. Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.^[242]

Das Enantiomerenverhältnis wird mittels HPLC (Chiralcel® OD-H, Laufmittel *n*-Hexan/*i*-Propanol) bestimmt.



¹H-NMR (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K) δ (ppm) = 7.33-7.26 (m), 7.11-7.08 (m, 5-H₂, 6-H₂, 7-H₁), 5.920 (d, NH), 4.93-4.86 (m, 1-H₁), 3.739 (s, 8-H₃), 3.20-3.07 (m, 2-H₂), 1.993 (s, 10-H₃).

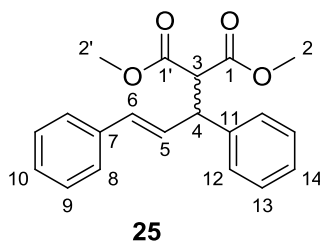
6.3.11 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur allylischen Substitution: AAV11

In Anlehnung an die Literatur^[192] wird das nach AAV9 entschützte Polymer (16.1 μmol , 0.02 Äq bezogen auf die phosphanylierten Wiederholungseinheiten) und 2.50 mg (6.83 μmol , 0.01 Äq) Allylpalladium(II)chlorid-Dimer in einem ausgeheizten Schlenkkolben in 1 mL entgastem DCM_{abs} gelöst. 175 mg (0.70 mmol, 1.00 Äq) Diphenylpropylenacetat **24** gelöst in 1.5 mL

entgastem DCM_{abs} werden zugefügt. Anschließend werden 240 μ L (2.07 mmol, 3.00 Äq) Dimethylmalonat und 500 μ L (2.07 mmol, 3.00 Äq), *N,O*-Bis(trimethylsilyl)acetamid mittels Spritze hinzugegeben. Durch Zugabe von einer Spatelspitze KOAc wird die Reaktion gestartet.

Nach 16 h wird der vollständige Umsatz mittels DC bestätigt, die Reaktionsmischung auf Kieselgel immobilisiert und über eine kurze Kieselgelschicht eluiert (MeOH). Das Eluat wird vom Lösemittel befreit, mit Et₂O verdünnt und mit ges. NH₄Cl und Brine gewaschen. Die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet und im Vakuum vom Lösemittel befreit. Der Rückstand wird mittels Säulenchromatographie über Kieselgel aufgereinigt (PE/EE 9:1). Das Produkt Dimethyl-2-(1,3-diphenyl-2-propen-1-yl)malonate **25** wird als farbloser Feststoff erhalten. Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.^[243]

Das Enantiomerenverhältnis wird mit Hilfe von 20 mol% chiralem Shift-Reagenz Europium(III)tris[3-(heptafluoropropylhydroxymethylen)-(+)-camphorat] (Eu(hfc)₃) aus dem ¹H-NMR bestimmt.



¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K) δ (ppm) = 7.37-7.20 (m, 8-H₂, 9-H₂, 10-H₁, 12-H₂, 13-H₂, 14-H₁), 6.500 (d, 6-H₁), 6.353 (dd, 5-H₁), 4.293 (dd, 4-H₁), 3.981 (d, 3-H₁), 3.724 (s, 2-H₃), 3.538 (s, 2'-H₃).

³J_{3,4} = 10.9 Hz, ³J_{4,5} = 8.5 Hz, ³J_{5,6} = 15.8 Hz.

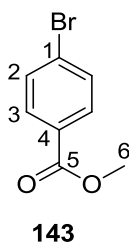
6.4 Bausteine

6.4.1 4-Brombenzoesäuremethylester **143**

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[244] werden 50.00 g (248.7 mmol, 1.00 Äq) 4-Brombenzoesäure **139** in einer Mischung aus 500 mL Methanol und 7.5 mL konz. Schwefelsäure suspendiert. Das Reaktionsgemisch wird für 16 h zum Reflux erhitzt.

Nach Abkühlen im Eisbad wird der ausgefallene Feststoff gesammelt und mit wenig kaltem Methanol gewaschen. Die Mutterlauge wird auf ein Drittel ihres Volumens eingengt, im Eisbad gekühlt und der Feststoff abfiltriert. Die vereinigten Feststoffe werden aus Methanol kristallisiert. Es werden 50.80 g (236.3 mmol, 95 %) 4-Brombenzoesäuremethylester **143** als farblose kristalline Plättchen erhalten. Die analytischen Daten entsprechen denen der Literatur.^[244]

(SA-003, **SA-022**, SA-074, SA-146)



R_F : 0.59 (PE/EE = 4:1)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K) δ (ppm) = 7.898 (3- H_2), 7.574 (2- H_2), 3.910 (6- H_3).

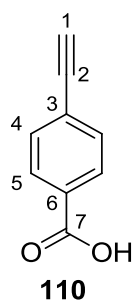
$^3J_{2,3} = 8.7$ Hz.

6.4.2 4-Acetylenbenzoesäure **110**

Gemäß **AAV2** wird in einem ausgeheiztem Schlenkkolben eine Mischung aus 350 mL abs. Et₃N und 350 mL abs. THF vorgelegt und entgast. Nacheinander werden 40.0 g (186.0 mmol, 1.00 Äq) 4-Brombenzoesäuremethylester **143**, 708 mg (3.72 mmol, 0.02 Äq) Kupferiodid, 976 mg (3.72 mmol, 0.02 Äq) Triphenylphosphan, 1.00 g (1.49 mmol, 0.01 Äq) Bis(triphenylphosphan)palladium(II)-chlorid sowie 39.15 mL (279.0 mmol, 1.50 Äq) Trimethylsilylacetylen **138** hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur bis zum vollständigen Umsatz (72 h) gerührt.

Das Reaktionsgemisch wird über Kieselgel filtriert, mit DCM nachgespült bis das Filtrat farblos ist und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der dunkelgrüne kristalline Rückstand wird in 400 mL MeOH aufgenommen, mit einer 1 M Natronlauge (400 mL) versetzt und für 16 h gerührt. Anschließend wird über einen Faltenfilter filtriert, mit einer Mischung aus MeOH / 1 M Natronlauge nachgespült und das Methanol im Vakuum entfernt. Die wässrige Phase wird je zweimal mit 200 mL DCM und Et₂O extrahiert und anschließend mit konz. H₂SO₄ angesäuert (pH < 1). Der dabei entstandene Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und in Essigester gelöst. Diese organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Es werden 23.308 g (159.49 mmol, 86 %) 4-Acetylenbenzoesäure **110** in Form eines bronzefarbenen Feststoffes erhalten. Die analytischen Daten entsprechen denen der Literatur.^[245]

(SA-007, SA-023, SA-077, **SA-148**, SA-208)



R_F: 0.68 (PE/EE = 1:1)

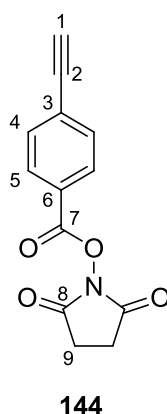
¹H-NMR (DMSO-d₆, 300 MHz, 300 K) δ (ppm) = 13.164 (s, br, COOH), 7.934 (d, 5-H₂), 7.593 (d, 4-H₂), 4.427 (s, 1-H).

³J_{4,5} = 8.6 Hz.

6.4.3 4-Acetylenbenzoyloxysuccinimid **144**

In Modifikation einer Literaturvorschrift^[185] werden 24.20 g (165.6 mmol, 1.00 Äq) 4-Acetylenbenzoesäure **110**, 36.25 g (223.6 mmol, 1.35 Äq) 1,1'-Carbonyldiimidazol und 22.88 g (198.8 mmol, 1.20 Äq) Hydroxysuccinimid in 520 mL abs. THF in einem Kolben mit aufgesetztem Blasenähler gelöst. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird das Reaktionsgemisch im Vakuum vom Lösemittel befreit. Zu dem Rückstand werden 500 mL Wasser gegeben und für eine Stunde gerührt. Der Feststoff wird abfiltriert, mit mehreren Portionen Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es werden 40.0 g (240.0 mmol, 99 %) 4-Acetylenbenzoyloxysuccinimid **144** als hellgelber kristalliner Feststoff erhalten. Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.^[185]

(SA-038, SA-079, SA-149, SA-209, **SA-MP-007**)



R_F : 0.52 (PE/EE = 1:1)

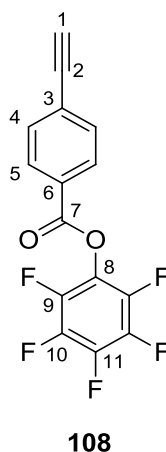
$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 300 MHz, 300 K) δ (ppm) = 8.100 (d, 5- H_2), 7.746 (d, 4- H_2), 4.640 (s, 1-H), 2.898 (9- H_4).

$^3J_{4,5}$ = 8.5 Hz.

6.4.4 Perfluorophenyl-4-ethinylbenzoat **108**

Der Literatur^[170] folgend werden 13.00 g (89.0 mmol, 1.00 Äq) 4-Acetylenbenzoesäure **110**, 16.37 g (89.0 mmol, 1.00 Äq) Pentafluorphenol, 27.53 g (133.4 mmol, 1.50 Äq) *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid, 652 mg (5.34 mmol, 0.06 Äq) 4-Dimethylaminopyridin und 1.01 g (5.34 mmol, 0.06 Äq) *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat in 600 mL DCM gelöst und für 72 h gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und mit DCM gewaschen. Das Filtrat wird mit Wasser und zwei Mal mit 0.2 M NaOH gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und im Vakuum vom Lösemittel befreit. Der Rückstand wird säulenchromatographisch über Kieselgel aufgereinigt (PE). Es werden 17.63 g (56.46 mmol, 63 %, Lit.: 79 %) Perfluorophenyl-4-ethinylbenzoat **108** als farbloser Feststoff erhalten. Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.^[170]

(SA-107, SA-142)



R_F: 0.74 (PE/DE = 9:1)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K) δ (ppm) = 8.159 (d, 5-H₂), 7.647 (d, 4-H₂), 3.322 (s, 1-H₁).

³J_{4,5} = 8.5 Hz.

¹⁹F-NMR (CDCl₃, 282 MHz, 300 K) δ (ppm) = -152.4 (d, 9-F), -157.7 (t, 11-F), -162.2 (dt, 10-F).

³J_{9,10} = 17.3 Hz, ³J_{10,11} = 21.6 Hz.

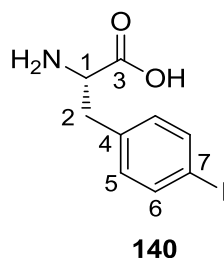
6.5 Direkte Polymerisation phosphanylierter Monomere

6.5.1 4-Iod-L-phenylalanin **140**

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[186] werden 40.141 g (243.0 mmol, 1.00 Äq.) *L*-Phenylalanin **147** in einer Mischung aus 220 mL AcOH und 29 mL konz. Schwefelsäure gelöst. Nach Zugabe von 24.619 g (97.0 mmol, 0.40 Äq.) Iod und 11.0 g (51.4 mmol, 0.21 Äq.) Kaliumiodat wird das Reaktionsgemisch für 21 h auf 70 °C erwärmt. Nach Zugabe von zwei Portionen Kaliumperiodat (1.5 g, 7.5 mmol, 0.03 Äq) wird die iodfarbene Lösung orange und die Reaktion ist vollständig.

Die Essigsäure wird unter Vakuum abdestilliert, der ölige Rückstand mit Wasser verdünnt und je zwei Mal mit Et₂O und DCM gewaschen. Die wässrige Lösung wird mit NaOH neutralisiert, wobei ein Niederschlag entsteht. Der Niederschlag wird gesammelt, mit Wasser und Ethanol gewaschen und aus AcOH kristallisiert. Dabei werden 29.46 g (101.2 mmol, 42 %) 4-Iod-*L*-Phenylalanin **140** als farbloser Feststoff erhalten. Die spektroskopischen Daten entsprechen denen der Literatur.^[186]

(SA-002, SA-214)



¹H-NMR (D₂O + NaOD, 300 MHz, 300 K) δ (ppm) = 7.646 (d, 6-H₂), 6.972 (d, 5-H₂), 4.234 (dd, 1-H), 3.15-2.98 (m, 2-H₂).

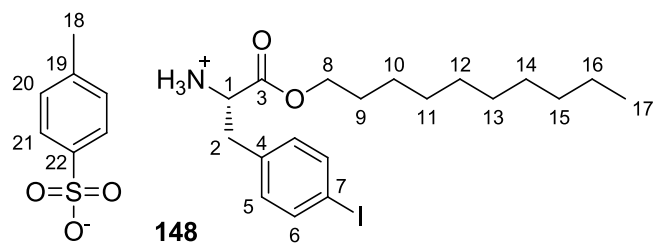
³J_{1,2} = 6.0, ³J_{5,6} = 8.3 Hz.

6.5.2 4-Iod-L-phenylalanindecylesterammoniumtosylat **148**

Nach AAV 1 wird eine Suspension aus 32.39 g (111.3 mmol, 1.00 Äq) 4-Iod-L-phenylalanin **140**, 26.06 g (137.0 mmol, 1.26 Äq) *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat, 71.46 g (451.5 mmol, 4.06 Äq) 1-Decanol und 350 mL Benzol für 16 h am Wasserabscheider zum Rückfluss erhitzt.

Nach Einengen der Lösung, Zugabe von PE und kühlen auf -28 °C wird das Rohprodukt gesammelt und aus Essigester kristallisiert. Es werden 53.82 g (89.17 mmol, 80 %) 4-Iod-L-phenylalanindecylesterammoniumtosylat **148** als farbloser Feststoff erhalten.

(SA-020, SA-108, **SA-218**, SA-312)



¹H-NMR (DMSO-d₆, 300 MHz, 300 K) δ (ppm) = 8.434 (s, br, NH), 7.685 (d, 6-H₂), 7.510 (d, 21-H₂), 7.126 (d, 20-H₂), 7.053 (d, 5-H₂), 4.290 (pseudo-t, 1-H₁), 4.07-3.99 (m, 8-H₂), 3.123 (dd, 2-H₁), 2.982 (dd, 2'-H₁), 2.230 (s, 18-H₃), 1.46-1.37 (m, 9-H₂), 1.31-1.11 (m, 9-H₂, 10-H₂, 11-H₂, 12-H₂, 13-H₂, 14-H₂, 15-H₂, 16-H₂), 0.866 (t, 17-H₃).

³J_{1,2} = 6.0 Hz, ³J_{1,2'} = 8.0 Hz, ²J_{2,2'} = 14.0 Hz, ³J_{5,6} = 8.1 Hz, ³J_{20,21} = 8.1 Hz

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 75 MHz, 300 K) δ (ppm) = 168.9 (3-C), 145.4 (22-C), 137.7 (19-C), 137.3 (6-C), 134.4 (4-C), 131.7 (5-C), 128.0 (20-C), 125.5 (21-C), 93.3 (7-C), 65.6 (8-C), 52.9 (1-C), 35.5 (2-C), 31.3, 28.96, 28.90, 28.68, 28.63, 27.8, 25.1 (9-C, 10-C, 11-C, 12-C, 13-C, 14-C, 15-C, 16-C), 20.8 (18-C), 13.9 (17-C).

T_M: 164-165.5 °C

ESI-MS m/z (%): 432.14 (100, [M-*p*TsO]⁺).

EA (C ₂₆ H ₃₈ INO ₅ S)	berechnet:	C 51.74	H 6.35	N 2.32
	gefunden:	C 51.32	H 6.25	N 2.26

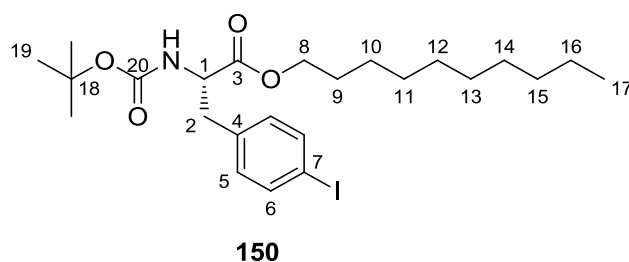
ORD (c = 1.0, MeOH):	$[\alpha]_{589}^{20} = +8.7$	$[\alpha]_{579}^{20} = +9.4$	$[\alpha]_{546}^{20} = +13.0$
	$[\alpha]_{436}^{20} = +24.7$	$[\alpha]_{405}^{20} = +31.6$	$[\alpha]_{365}^{20} = +46.9$

6.5.3 *tert*-Butoxycarbonyl-4-Iod-L-phenylalanindecylester **150**

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[246] werden 43.60 g (72.2 mmol, 1.00 Äq)) 4-Iod-L-phenylalanindecylesterammoniumtosylat **148** in 250 mL THF suspendiert. Die Suspension wird auf 0 °C gekühlt und nacheinander 30.0 mL (216.7 mmol, 3.00 Äq) Triethylamin sowie 17.34 g (79.5 mmol, 1.10 Äq) Di-*tert*-butyldicarbonat zugefügt. Die entstandene Lösung wird für 16 h bei Raumtemperatur gerührt.

Anschließend wird das Lösemittel bei verminderten Druck entfernt und der Rückstand in 400 mL Et₂O aufgenommen. Die organische Phase wird mit 250 mL Wasser gewaschen und die wässrige Phase zwei Mal mit je 150 mL Et₂O rückextrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit je 150 mL 1 M HCl-Lsg, ges. NaHCO₃-Lsg. und Brine gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und im Vakuum vom Lösemittel befreit. Es verbleiben 39.2 g (74.9 mmol, quant.) *tert*-Butoxycarbonyl-4-Iod-L-phenylalanindecylester **150** als farbloses Öl, welches erstarrt. Das Produkt wird ohne weitere Aufreinigung für Folgereaktionen verwendet.

(SA-108, SA-218, **SA-312**)



R_F: 0.68 (PE/EE = 5:1)

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 300 K) δ (ppm) = 7.600 (d, 6-H₂), 6.881 (d, 5-H₂), 4.992 (d, NH), 4.533 (d, 1-H₁), 4.10-4.04 (m, 8-H₂), 3.07-2.96 (m, 2-H₂), 1.60-1.54 (m, 9-H₂), 1.413 (s, 19-H₉), 1.30-1.24 (10-H₂, 11-H₂, 12-H₂, 13-H₂, 14-H₂, 15-H₂), 16-H₂), 0.880 (t, 17-H₃).

³J_{1,NH} = 7.0 Hz, ³J_{5,6} = 8.3 Hz.

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz, 300 K) δ (ppm) = 171.6 (3-C), 155.0 (20-C), 137.5 (6-C), 135.9 (4-C), 131.4 (5-C), 92.4 (7-C), 80.0 (18-C), 65.7 (8-C), 54.3 (1-C), 38.0 (2-C), 31.9, 29.53, 29.48, 29.29, 29.21, 28.5, 25.8 (9-C, 10-C, 11-C, 12-C, 13-C, 14-C, 15-C), 28.3 (19-C), 22.7 (16-C), 14.1 (17-C).

T_M: 65.5-67.5 °C

EI-MS m/z (%): 531 (1, [M]⁺), 414 (86, [C₁₉H₂₈IO₂]⁺).

EA (C₂₄H₃₈INO₄) berechnet: C 54.24 H 7.21 N 2.64

 gefunden: C 54.30 H 7.64 N 2.54

ORD (c = 1.0, CHCl₃): [α]₅₈₉²⁰ = +5.8 [α]₅₇₉²⁰ = +4.6 [α]₅₄₆²⁰ = +7.3
 [α]₄₃₆²⁰ = +13.5 [α]₄₀₅²⁰ = +16.8 [α]₃₆₅²⁰ = +24.8

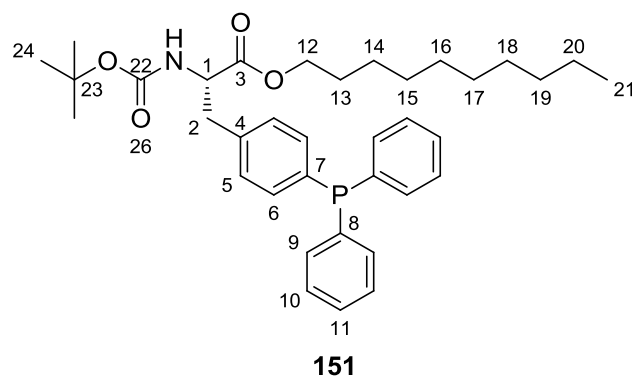
6.5.4 *tert*-Butoxycarbonyl-4-diphenylphosphino-L-phenylalanindecylester **151**

In Anlehnung an die Literatur^[183] werden 15.27 g (28.7 mmol, 1.00 Äq) *tert*-Butoxycarbonyl-4-Iod-L-phenylalanindecylester **150** in einem ausgeheizten Zweihalskolben mit aufgesetztem DIMROTH-Kühler samt Argonballon vorgelegt. Es werden 15.9 mL (115.0 mmol, 4.00 Äq) abs. und entgastes Et₃N und 100 mL abs. und entgastes DMSO zugefügt. Anschließend werden nacheinander 377 mg (1.44 mmol, 0.05 Äq) Triphenylphosphan, 323 mg (1.44 mmol, 0.05 Äq) Palladium(II)-chlorid und 10.0 mL (57.5 mmol, 2.00 Äq) Diphenylphosphan zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf 100 °C erhitzt, diese Temperatur für 3 h gehalten und anschließend für 12 h bei Raumtemperatur gerührt.

Das Reaktionsgemisch wird mit 1.3 L EE verdünnt und zwei Mal mit je 500 mL Wasser und Brine gewaschen. Die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet und im Vakuum vom Lösemittel befreit. Der Rückstand wird säulenchromatographisch über Kieselgel aufgereinigt (PE/EE 17:1).

Das Produkt *tert*-Butoxycarbonyl-4-diphenylphosphino-L-phenylalanindecylester **151** wird als farbloses Öl erhalten (5.347 g, 9.07 mmol, 32 %).

(SA-135)



R_F: 0.38 (PE/EE = 9:1)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K) δ (ppm) = 7.40-7.11 (m, 5-H₂, 6-H₂, 9-H₄, 10-H₄, 11-H₂), 5.021 (d, NH), 4.64-4.56 (m, 1-H₁), 4.16-4.06 (m, 12-H₂), 3.17-3.01 (m, 2-H₂), 1.70-1.56 (m, 13-H₂), 1.428 (s, 24-H₉), 1.37-1.24 (m, 14-H₂, 15-H₂, 16-H₂, 17-H₂, 18-H₂, 19-H₂, 20-H₂), 0.903 (t, 21-H₃).

$^3J_{1,NH} = 7.9$ Hz.

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz, 300 K) δ (ppm) = 171.8 (3-C), 155.0 (22-C), 137.2 (d, 8-C, $^1J = 10.8$ Hz), 136.9 (4-C), 135.7 (d, 7-C, $^1J = 11.8$ Hz), 133.8 (d, 6-C, $^2J = 19.5$ Hz), 133.7 (d, 9-C, $^2J = 19.8$ Hz), 129.5 (d, 5-C $^3J = 7.0$ Hz), 128.7 (11-C), 128.5 (d, 10-C, $^3J = 7.1$ Hz), 79.9 (23-C), 65.6 (12-C), 54.3 (1-C), 38.4 (2-C), 31.9, 29.52, 29.48, 29.3, 29.2 28.5, 25.8, 22.7 (13-C, 14-C, 15-C, 16-C, 17-C, 18-C, 19-C, 20-C), 28.3 (24-C), 14.1 (21-C).

³¹P-NMR (CDCl₃, 121 MHz, 300 K) δ (ppm) = -5.99 (s).

EI-MS m/z (%): 589 (20, [M]⁺), 489 (41, [C₃₁H₄₀NO₂P]⁺), 276 (100, [C₁₉H₁₇P]⁺).

EA (C ₃₆ H ₄₈ NO ₄ P)	berechnet:	C 73.32	H 8.20	N 2.38
	gefunden:	C 72.57	H 8.22	N 2.25

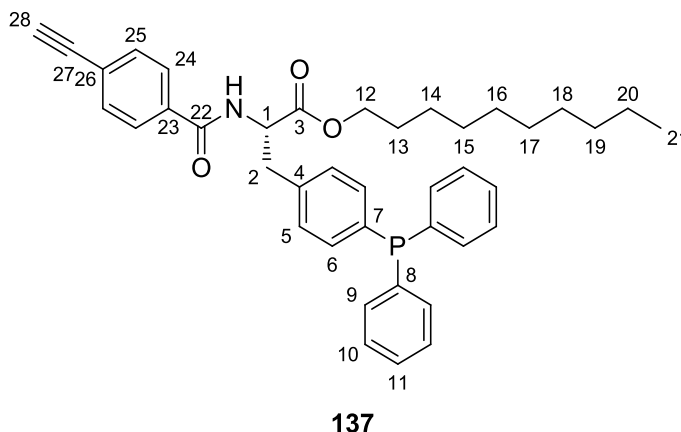
ORD (c = 1.0, CHCl ₃):	$[\alpha]_{589}^{20} = +23.9$	$[\alpha]_{579}^{20} = +23.5$	$[\alpha]_{546}^{20} = +29.4$
	$[\alpha]_{436}^{20} = +56.2$	$[\alpha]_{405}^{20} = +71.7$	$[\alpha]_{365}^{20} = +105.8$

6.5.5 4-Acetylenbenzoyl-4-diphenylphosphino-L-phenylalanindecylester **137**

In Anlehnung an die Literatur^[247] werden 2.00 g (3.39 mmol, 1.00 Äq) *tert*-Butoxycarbonyl-4-diphenylphosphino-L-phenylalanindecylester **151** in einer Mischung aus 20 mL DCM und 20 mL Trifluoressigsäure gelöst und bis zur Beendigung der Gasentwicklung gerührt. Das Reaktionsgemisch wird im Hochvakuum zur Trockne eingengt.

Der Rückstand wird in 100 mL DCM_{abs} aufgenommen, mit 10 mL Et₃N_{abs} versetzt und anschließend werden 919 mg (3.78 mmol, 1.12 Äq) 4-Acetylenbenzoyloxysuccinimid **144** zugefügt. Das Reaktionsgemisch wird für 16 h unter Argon gerührt, im Vakuum vom Lösemittel befreit und der Rückstand säulenchromatographisch über Kieselgel aufgereinigt (PE/EE 9:1). 4-Acetylenbenzoyl-4-diphenylphosphino-L-phenylalanindecylester **137** wird als bräunliches Öl erhalten (1.514 g, 2.45 mmol, 72%).

(SA-200, SA-650)



R_F: 0.43 (PE/EE = 5:1)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K) δ (ppm) = 7.575 (d, 24-H₂), 7.425 (d, 25-H₂), 7.26-7.11 (m, 5-H₂, 9-H₄, 10-H₄, 11-H₂), 7.028 (d, 6-H₂), 6.560 (d, NH), 4.971 (dd, 1-H₁), 4.10-3.98 (m, 12-H₂), 3.205 (dd, 2-H₁), 3.120 (dd, 2'-H₁), 3.112 (s, 28-H₁), 1.59-1.48 (m, 13-H₂), 1.28-1.11 (m, 13-H₂, 14-H₂, 15-H₂, 16-H₂, 17-H₂, 18-H₂, 19-H₂, 20-H₂), 0.795 (t, 21-H₃).

³J_{1,NH} = 7.1 Hz, ³J_{1,2} = ³J_{1,2'} = 6.3 Hz, ³J_{24,25} = 8.1 Hz.

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz, 300 K) δ (ppm) = 171.6 (3-C), 166.0 (22-C), 137.0 (d, 8-C, ¹J = 11.0 Hz), 136.6 (4-C), 136.1 (d, 7-C, ¹J = 11.3 Hz), 133.9 (d, 6-C, ²J = 20.0 Hz), 133.7 (d, 9-C, ²J = 19.8 Hz), 132.3 (25-C), 129.5 (d, 5-C, ³J = 7.1 Hz), 128.8 (11-C), 128.5 (d, 10-C, ³J = 7.0 Hz), 127.0 (24-C), 125.7 (26-C), 82.6 (27-C), 79.7 (28-C), 66.0 (12-C), 53.5 (1-C), 37.8 (2-C), 31.9, 29.51, 29.49, 29.3, 29.2, 28.5, 25.8, 22.7 (13-C, 14-C, 15-C, 16-C, 17-C, 18-C, 19-C, 20-C), 14.1 (21-C).

*Signal 23-C wird von anderen Signalen überlagert, kann nicht eindeutig zugeordnet werden.

³¹P-NMR (CDCl₃, 121 MHz, 300 K) δ (ppm) = -6.04 (s).

EI-MS m/z (%): 617 (10, [M]⁺).

EI-HRMS (C₄₀H₄₄NO₃P) berechnet: 617.3053 [M]⁺

gefunden: 617.3063 [M]⁺

EA (C₄₀H₄₄NO₃P) berechnet: C 77.77 H 7.18 N 2.27

gefunden: C 77.63 H 7.08 N 2.15

ORD (c = 1.0, CHCl₃): $[\alpha]_{589}^{20} = +55.0$ $[\alpha]_{579}^{20} = +55.9$ $[\alpha]_{546}^{20} = +66.8$
 $[\alpha]_{436}^{20} = +124.8$ $[\alpha]_{405}^{20} = +157.1$ $[\alpha]_{365}^{20} = +222.3$

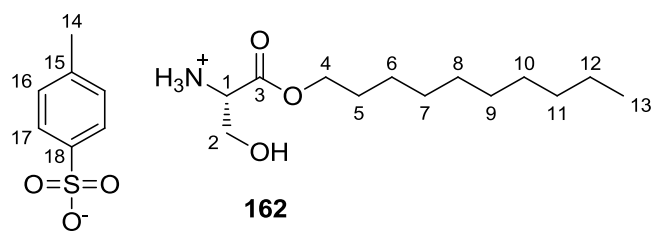
6.6 Chirale Monomere auf Aminosäure-Basis

6.6.1 L-Serindecylesterammoniumtosylat 162

Nach **AAV1** wird eine Suspension aus 20.84 g (198.3 mmol, 1.00 Äq) L-Serin **161**, 45.27 g (238.0 mmol, 1.20 Äq) *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat, 62.79 g (396.7 mmol, 2.00 Äq) 1-Decanol und 500 mL Benzol für 16 h am Wasserabscheider zum Rückfluss erhitzt.

Nach Einengen der Lösung, Zugabe von PE und kühlen auf -28 °C wird das Rohprodukt gesammelt und aus Essigester kristallisiert. Es werden 77.15 g (184.8 mmol, 93 %) L-Serindecylesterammoniumtosylat **162** als farbloser Feststoff erhalten.

(SA-064)



$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 300 MHz, 300 K) δ (ppm) = 8.337 (s, br, NH), 7.519 (d, 17- H_2), 7.132 (d, 16- H_2), 5.70-5.20 (br, OH), 4.16-4.10 (m, 1- H_1 , 2- H_2), 3.87-3.76 (m, 4- H_2), 2.298 (s, 14- H_3), 1.64-1.55 (m, 5- H_2), 1.34-1.22 (m, 6- H_2 , 7- H_2 , 8- H_2 , 9- H_2 , 10- H_2 , 11- H_2 , 12- H_2), 0.863 (t, 13- H_3).

$^3J_{16,17} = 8.1$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 75 MHz, 300 K) δ (ppm) = 168.0 (3-C), 145.2 (18-C), 137.8 (15-C), 128.0 (16-C), 125.5 (17-C), 65.6 (4-C), 59.5 (2-C), 54.2 (1-C), 31.3, 28.9, 28.7, 28.6, 27.9 (5-C, 6-C, 7-C, 8-C, 9-C, 10-C, 11-C), 25.1 (12-C), 20.7 (14-C), 13.9 (13-C).

T_M : 94-96.5 °C

ESI-MS m/z (%): 246.21 (100, $[\text{M-pTsO}]^+$).

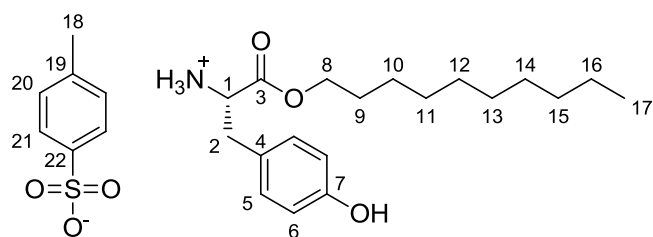
EA ($\text{C}_{20}\text{H}_{35}\text{NO}_6\text{S}$)	berechnet:	C 57.53	H 8.45	N 3.35
	gefunden:	C 56.74	H 8.44	N 3.33

ORD ($c = 1.0$, MeOH):	$[\alpha]_{589}^{20} = -3.5$	$[\alpha]_{579}^{20} = -3.3$	$[\alpha]_{546}^{20} = -1.7$
	$[\alpha]_{436}^{20} = -2.1$	$[\alpha]_{405}^{20} = -1.8$	$[\alpha]_{365}^{20} = +0.2$

6.6.2 L-Tyrosindecylesterammoniumtosylat 187

Nach AAV1 wird eine Suspension aus 20.83 g (115.0 mmol, 1.00 Äq) L-Tyrosin **186**, 26.24 g (138.0 mmol, 1.20 Äq) *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat, 91.0 g (574.9 mmol, 5.00 Äq) 1-Decanol und 350 mL Benzol für 16 h am Wasserabscheider zum Rückfluss erhitzt.

Nach Einengen der Lösung, Zugabe von PE und kühlen auf -28 °C wird das Rohprodukt gesammelt und aus PE/EE kristallisiert. Es werden 36.90 g (74.8 mmol, 65 %) L-Tyrosindecylesterammoniumtosylat **187** als farbloser Feststoff erhalten.



187

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 300 MHz, 300 K) δ (ppm) = 9.364 (s, br, OH), 8.363 (s, br, NH), 7.523 (d, 21-H₂), 7.137 (d, 20-H₂), 7.001 (d, 5-H₂), 6.712 (d, 6-H₂), 4.180 (pseudo-t, 1-H₁), 4.046 (t, 8-H₂), 3.043 (dd, 2-H₁), 2.924 (dd, 2'-H₁), 2.299 (s, 18-H₃), 1.53-1.42 (m, 9-H₂), 1.31-1.16 (m, 10-H₂, 11-H₂, 12-H₂, 13-H₂, 14-H₂, 15-H₂, 16-H₂), 0.864 (t, 17-H₃).

$^3J_{1,2} = 6.0$ Hz, $^3J_{1,2'} = 7.4$ Hz, $^2J_{2,2'} = 14.0$ Hz, $^3J_{5,6} = 8.5$ Hz, $^3J_{20,21} = 8.0$ Hz.

¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 75 MHz, 300 K) δ (ppm) = 169.1 (3-C), 156.7 (7-C), 145.3 (22-C), 137.8 (19-C), 130.3 (5-C), 128.1 (20-C), 125.5 (21-C), 124.2 (4-C), 115.3 (6-C), 65.5 (8-C), 53.4 (1-C), 35.3 (2-C), 31.3, 28.9, 28.8, 28.7, 28.6, 27.8, 25.1, 22.1 (9-C, 10-C, 11-C, 12-C, 13-C, 14-C, 15-C, 16-C), 20.7 (18-C), (13.9 (17-C)).

T_M: 66-68 °C

ESI-MS *m/z* (%): 322.24 (100, [M-*p*TsO]⁺).

EA (C ₂₆ H ₃₉ NO ₆ S)	berechnet:	C 63.26	H 7.96	N 2.84
	gefunden:	C 63.13	H 8.03	N 2.79

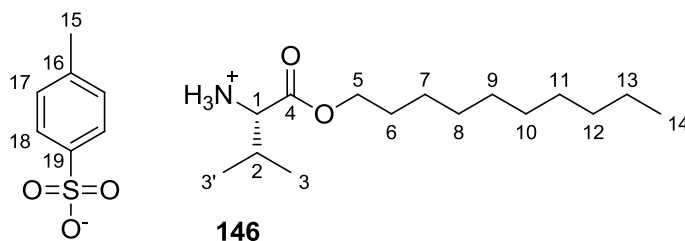
ORD (c = 1.0, MeOH):	$[\alpha]_{589}^{20} = +2.5$	$[\alpha]_{579}^{20} = +3.0$	$[\alpha]_{546}^{20} = +5.6$
	$[\alpha]_{436}^{20} = +12.5$	$[\alpha]_{405}^{20} = +17.2$	$[\alpha]_{365}^{20} = +29.2$

6.6.3 L-Valindecylesterammoniumtosylat 146

Nach **AAV1** wird eine Suspension aus 20.00 g (170.7 mmol, 1.00 Äq) L-Valin **145**, 29.72 g (187.8 mmol, 1.10 Äq) *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat, 38.97 g (204.9 mmol, 1.20 Äq) 1-Decanol und 350 mL Toluol für 16 h am Wasserabscheider zum Rückfluss erhitzt.

Nach Einengen der Lösung, Zugabe von PE und kühlen auf -28 °C wird das Rohprodukt gesammelt und aus Essigester/Petrolether (1:1) kristallisiert. Es werden 63.19 g (147.1 mmol, 86 %) L-Valindecylesterammoniumtosylat **146** als farbloser Feststoff erhalten.

(SA-MD-002)



¹H-NMR (DMSO-d₆, 300 MHz, 300 K) δ (ppm) = 8.308 (s, br, NH), 7.498 (d, 18-H₂), 7.122 (d, 17-H₂), 4.23-4.08 (m, 5-H₂), 3.897 (d, 1-H₁), 2.292 (s, 15-H₃), 2.22-2.08 (m, 2-H₁), 1.65-1.55 (m, 6-H₂), 1.35-1.22 (m, 7-H₂, 8-H₂, 9-H₂, 10-H₂, 11-H₂, 12-H₂, 13-H₂), 0.959 (dd, 3-H₃, 3'-H₃), 0.857 (t, 14-H₃).

³J_{1,2} = 4.6 Hz, ³J_{17,18} = 8.1 Hz.

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 75 MHz, 300 K) δ (ppm) = 168.8 (4-C), 145.4 (19-C), 137.7 (16-C), 128.0 (17-C), 125.4 (18-C), 65.5 (5-C), 57.3 (1-C), 31.3, 28.9, 28.6, 28.5, 27.9, 25.5 (6-C, 7-C, 8-C, 9-C, 10-C, 11-C, 12-C), 29.3 (2-C), 22.0 (13-C), 20.7 (15-C), 18.2, 17.4 (3-C, 3'-C), 13.9 (14-C).

T_M: 102-103 °C

ESI-MS m/z (%): 258.24 (100, [M-pTsO]⁺).

EA (C ₂₂ H ₃₉ NO ₅ S)	berechnet:	C 61.51	H 9.15	N 3.26
--	------------	---------	--------	--------

	gefunden:	C 61.46	H 8.94	N 3.07
--	-----------	---------	--------	--------

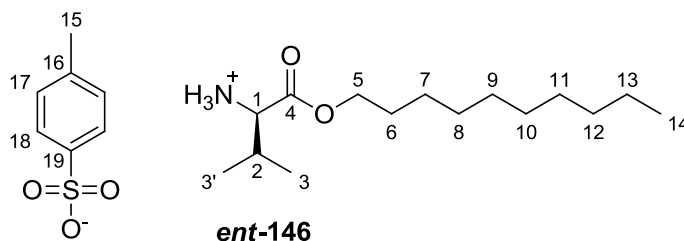
ORD (c = 1.0, MeOH):	[α] ₅₈₉ ²⁰ = +4.8	[α] ₅₇₉ ²⁰ = +5.5	[α] ₅₄₆ ²⁰ = +8.2
	[α] ₄₃₆ ²⁰ = +14.5	[α] ₄₀₅ ²⁰ = +18.3	[α] ₃₆₅ ²⁰ = +26.8

6.6.4 D-Valindecylesterammoniumtosylat *ent*-146

Nach AAV 1 wird eine Suspension aus 20.52 g (175.2 mmol, 1.00 Äq) D-Valin *ent*-145, 39.98 g (210.2 mmol, 1.20 Äq) *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat, 30.50 g (192.7 mmol, 1.10 Äq) 1-Decanol und 350 mL Toluol für 16 h am Wasserabscheider zum Rückfluss erhitzt.

Nach Einengen der Lösung, Zugabe von PE und kühlen auf -28 °C wird das Rohprodukt gesammelt und aus Essigester/Petrolether (1:1) kristallisiert. Es werden 57.85 g (134.7 mmol, 77 %) D-Valindecylesterammoniumtosylat *ent*-146 als farbloser Feststoff erhalten.

(SA-DH-005)



¹H-NMR (DMSO-d₆, 300 MHz, 300 K) δ (ppm) = 8.314 (s, br, NH), 7.513 (d, 18-H₂), 7.131 (d, 17-H₂), 4.23-4.08 (m, 5-H₂), 3.902 (m, 1-H₁), 2.298 (s, 15-H₃), 2.21-2.08 (m, 2-H₁), 1.66-1.56 (m, 6-H₂), 1.33-1.20 (m, 7-H₂, 8-H₂, 9-H₂, 10-H₂, 11-H₂, 12-H₂, 13-H₂), 0.966 (dd, 3-H₃, 3'-H₃), 0.862 (t, 14-H₃).

³J_{17,18} = 8.1 Hz.

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 75 MHz, 300 K) δ (ppm) = 168.8 (4-C), 145.4 (19-C), 137.7 (16-C), 128.0 (17-C), 125.4 (18-C), 65.5 (5-C), 57.3 (1-C), 31.3, 28.9, 28.6, 28.5, 27.9, 25.2 (6-C, 7-C, 8-C, 9-C, 10-C, 11-C, 12-C), 29.3 (2-C), 22.0 (13-C), 20.7 (15-C), 18.2, 17.4 (3-C, 3'-C), 13.9 (14-C).

T_M: 102-103 °C

ESI-MS m/z (%): 258.24 (100, [M-*p*TsO]⁺).

EA (C ₂₂ H ₃₉ NO ₅ S)	berechnet:	C 61.51	H 9.15	N 3.26
	gefunden:	C 61.35	H 9.36	N 3.13

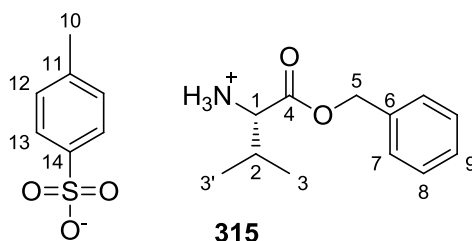
ORD (c = 1.0, MeOH):	[α] ₅₈₉ ²⁰ = -7.5	[α] ₅₇₉ ²⁰ = -7.7	[α] ₅₄₆ ²⁰ = -7.1
	[α] ₄₃₆ ²⁰ = -14.6	[α] ₄₀₅ ²⁰ = -18.8	[α] ₃₆₅ ²⁰ = -27.4

6.6.5 L-Valinbenzylesterammoniumtosylat 315

Nach AAV1 wird eine Suspension aus 20.00 g (170.7 mmol, 1.00 Äq) L-Valin **145**, 38.97 g (204.9 mmol, 1.20 Äq) *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat, 64.6 g (597.5 mmol, 3.50 Äq) Benzylalkohol und 500 mL Benzol für 16 h am Wasserabscheider zum Rückfluss erhitzt.

Nach Einengen der Lösung, Zugabe von PE und kühlen auf -28 °C wird das Rohprodukt gesammelt und aus Essigester/Methanol (10:1) kristallisiert. Aus der Mutterlauge wird eine zweite Kristallfraktion gewonnen. Beide Kristallfraktionen werden zusammengefügt. Es werden 51.76 g (136.4 mmol, 80 %) L-Valinbenzylesterammoniumtosylat **315** als farbloser Feststoff erhalten.

(SA-279)



¹H-NMR (DMSO-d₆, 300 MHz, 300 K) δ (ppm) = 8.371 (s, br, NH), 7.526 (d, 13-H₂), 7.46-7.35 (m, 7-H₂, 8-H₂, 9-H₁), 7.135 (d, 12-H₂), 5.249 (d, 5-H₂), 3.974 (d, 1-H₁), 2.295 (s, 10-H₃), 2.22-2.10 (m, 2-H₂), 0.948 (d, 3-H₃), 0.919 (d, 3'-H₃).

³J_{1,2} = 4.2 Hz, ³J_{2,3} = 7.0 Hz, ³J_{2,3'} = 7.0 Hz.

³J_{12,13} = 8.2 Hz.

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 75 MHz, 300 K) δ (ppm) = 168.7 (4-C), 145.3 (14-C), 137.8 (11-C), 135.0 (6-C), 128.5, 128.1 (12-C, 7-C, 8-C, 9-C), 125.5 (13-C), 67.1 (5-C), 57.3 (1-C), 29.4 (2-C), 20.7 (10-C), 18.1 (3-C), 17.4 (3'-C).

T_M: 155.5-158 °C

ESI-MS m/z (%): 208.14 (100, [M-*p*TsO]⁺).

EA (C₁₉H₂₅NO₅S) berechnet: C 60.14 H 6.64 N 3.69

 gefunden: C 60.46 H 6.65 N 3.80

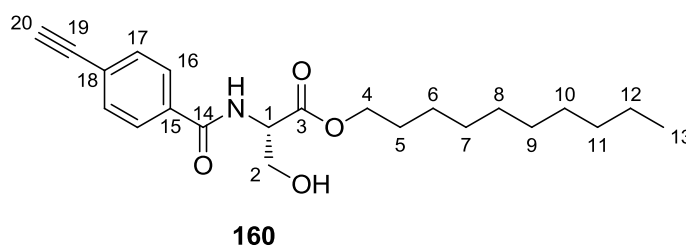
ORD (c = 1.0, MeOH): [α]₅₈₉²⁰ = -4.8 [α]₅₇₉²⁰ = -4.6 [α]₅₄₆²⁰ = -3.2

 [α]₄₃₆²⁰ = -5.0 [α]₄₀₅²⁰ = -5.4 [α]₃₆₅²⁰ = -4.8

6.6.6 4-Acetylenbenzoyl-L-serindecylester **160**

In Anlehnung an die Literatur^[62] werden 12.57 g (51.7 mmol, 1.00 Äq) 4-Acetylenbenzoyloxysuccinimid **144** und 25.98 g (62.2 mmol, 1.20 Äq) L-Serindecylesterammoniumtosylat **162** in DCM suspendiert und 14.3 mL (103.4 mmol, 2.00 Äq) Et₃N zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Die organische Phase wird mit DCM verdünnt und mit 0.2 M HCl, ges. NaHCO₃ und Brine gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und im Vakuum zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird auf Kieselgel immobilisiert und auf eine kurze Kieselgelschicht gegeben. Es wird mit DCM eluiert. Das Eluat wird im Vakuum vom Lösemittel befreit und der Rückstand aus PE/EE kristallisiert. Es werden 14.59 g (39.1 mmol, 76 %) 4-Acetylenbenzoyl-L-serindecylester **160** als kristalliner Feststoff erhalten.

(SA-206)



R_F: 0.43 (PE/EE = 2:1)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K) δ (ppm) = 7.752 (d, 16-H₂), 7.510 (d, 17-H₂), 7.207 (d, NH), 4.83-4.78 (m, 1-H₁), 4.168 (t, 4-H₂), 4.06-3.98 (m, 2-H₂), 3.204 (s, 20-H₁), 3.077 (t, OH), 1.69-1.60 (m, 5-H₂), 1.33-1.22 (m, 6-H₂, 7-H₂, 8-H₂, 9-H₂, 10-H₂, 11-H₂, 12-H₂), 0.869 (t, 13-H₃).

³J_{1,NH} = 7.4 Hz, ³J_{16,17} = 8.4 Hz.

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz, 300 K) δ (ppm) = 170.6 (3-C), 166.9 (14-C), 133.4 (15-C), 132.3 (17-C), 127.1 (16-C), 125.8 (18-C), 82.6 (19-C), 79.8 (20-C), 66.2 (4-C), 63.4 (2-C), 55.3 (1-C), 31.9, 29.5, 29.3, 29.2, 28.5, 25.8, 22.7 (C-5, C-6, C-7, C-8, C-9, C-10, C-11, C-12), 14.1 (13-C).

T_M: 95 °C

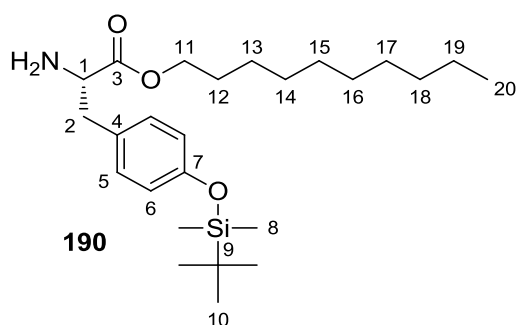
EI-MS m/z (%): 355 (1, [M-H₂O]⁺), 129 (100, [C₉H₅O]⁺).

EI-HRMS (C ₂₂ H ₃₁ NO ₄)	berechnet:	355.2142 [M-H ₂ O] ⁺		
	gefunden:	355.2131 [M-H ₂ O] ⁺		
EA (C ₂₂ H ₃₁ NO ₄)	berechnet:	C 70.75	H 8.37	N 3.75
	gefunden:	C 70.64	H 8.37	N 3.74
ORD (c = 1.0, CHCl ₃):	$[\alpha]_{589}^{20} = +42.7$	$[\alpha]_{579}^{20} = +43.7$	$[\alpha]_{546}^{20} = +51.8$	
	$[\alpha]_{436}^{20} = +94.1$	$[\alpha]_{405}^{20} = +117.2$	$[\alpha]_{365}^{20} = +163.6$	

6.6.7 4-Acetylenbenzoyl-O-*t*-butyldimethylsilyl-L-tyrosindecylester **191**

Nach einer Literaturvorschrift^[248] wird L-Tyrosindecylester (21.137 g, 65.8 mmol, 1.00 Äq)), freigesetzt aus 35.00 g (70.9 mmol) L-Tyrosindecylesterammoniumtosylat **187**, in abs. DCM gelöst und 11.89 g (78.9 mmol, 1.20 Äq) *tert*-Butyldimethylsilylchlorid sowie 5.37 g (78.9 mmol, 1.20 Äq) Imidazol zugefügt. Nach 16 h wird die Reaktionsmischung mit ges. NH₄Cl versetzt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase drei Mal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und im Vakuum vom Lösemittel befreit. Das Produkt (28.60 g, quant.) O-*t*-Butyldimethylsilyl-L-tyrosin **190** liegt als gelbe Flüssigkeit vor und wird ohne weitere Aufreinigung in der Folgereaktion eingesetzt.

(SA-177, SA-181, **SA-213**)

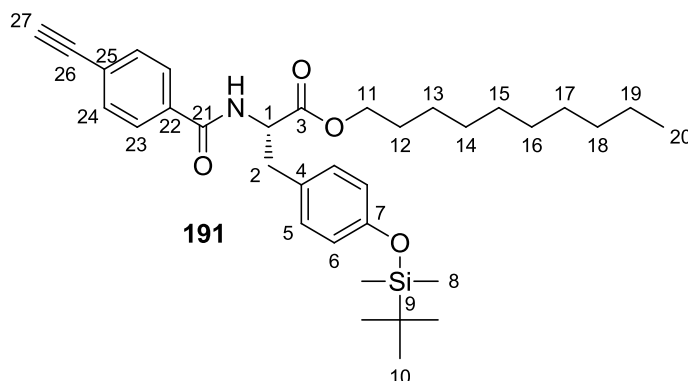


¹H-NMR (DMSO-d₆, 300 MHz, 300 K) δ (ppm) = 7.043 (d, 5-H₂), 6.760 (d, 6-H₂), 4.082 (t, 11-H₂), 3.662 (dd, 1-H₁), 3.005 (dd, 2-H₁), 2.800 (dd, 2'-H₁), 1.62-1.57 (m, 12-H₂), 1.33-1.24 (m, 13-H₂, 14-H₂, 15-H₂, 16-H₂, 17-H₂, 18-H₂, 19-H₂), 0.973 (s, 10-H₉), 0.878 (t, 20-H₃), 0.180 (8-H₆).

³J_{1,2} = 5.4 Hz, ³J_{1,2'} = 7.6 Hz, ³J_{5,6} = 8.6 Hz,

28.60 g (65.6 mmol, 1.08 Äq) 4-Acetylenbenzoyl-O-*t*-butyldimethylsilyl-L-tyrosin **190** werden in abs. DCM gelöst und 14.83 g (61.0 mmol, 1.00 Äq) 4-Acetylenbenzoyloxysuccinimid **144** hinzugefügt. Nach 16 h wird das Reaktionsgemisch im Vakuum vom Lösemittel befreit und der Rückstand säulenchromatographisch (PE/EE 9:1) aufgereinigt. Das Produkt 4-Acetylenbenzoyl-O-*t*-butyldimethylsilyl-L-tyrosindecylester **191** wird als gelbliches Öl erhalten (28.10 g, 49.8 mmol, 82 %).

(SA-182, SA-215)



R_F : 0.53 (PE/EE = 6:1)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K) δ (ppm) = 7.661 (d, 23- H_2), 7.523 (d, 24- H_2), 6.979 (d, 5- H_2), 6.754 (d, 6- H_2), 6.562 (d, NH), 5.006 (dd, 1- H_1), 4.17-4.09 (m, 11- H_2), 3.25-3.12 (m, 2- H_2), 3.191 (s, 27- H_1), 1.66-1.59 (m, 12- H_2), 1.36-1.23 (m, 13- H_2 , 14- H_2 , 15- H_2 , 16- H_2 , 17- H_2 , 18- H_2 , 19- H_2), 0.969 (s, 10- H_9), 0.882 (t, 20- H_3), 0.173 (8- H_6).

$^3J_{1,\text{NH}} = 7.4 \text{ Hz}$, $^3J_{5,6} = 8.4 \text{ Hz}$, $^3J_{23,24} = 8.3 \text{ Hz}$.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz, 300 K) δ (ppm) = 171.7 (3-C), 165.9 (21-C), 154.8 (7-C), 134.0 (22-C), 132.3 (24-C), 130.3 (5-C), 128.4 (4-C), 126.9 (23-C), 125.6 (25-C), 120.2 (6-C), 82.7 (26-C), 79.6 (27-C), 65.8 (11-C), 54.7 (1-C), 37.1 (2-C), 31.9, 29.52, 29.49, 29.3, 29.2, 28.5, 25.9, 22.7, 18.2 (C-9, C-12, C-13, C-14, C-15, C-16, C-17, C-18, C-19), 25.6 (10-C), 14.1 (20-C), -4.4 (8-C).

EI-MS m/z (%): 548 (1, $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$), 506 (1, $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9]^+$), 418 (89, $[\text{C}_{25}\text{H}_{43}\text{O}_3\text{Si}]^+$), 221 (100, $[\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{OSi}]^+$).

APCI-HRMS ($\text{C}_{34}\text{H}_{49}\text{NO}_4\text{Si}$) berechnet: 564.3503 $[\text{M}+\text{H}]^+$

gefunden: 564.3500 $[\text{M}+\text{H}]^+$

EA ($\text{C}_{28}\text{H}_{35}\text{NO}_4$) berechnet: C 72.43 H 8.76 N 2.48

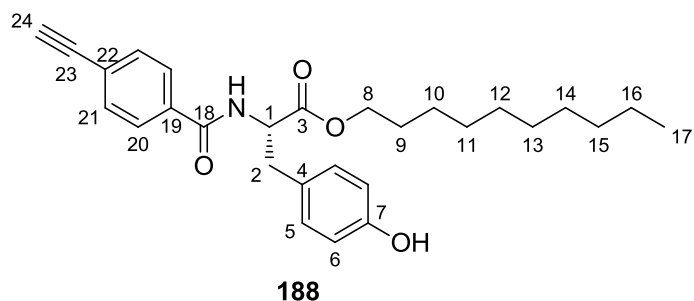
gefunden: C 72.17 H 8.84 N 2.57

ORD (c = 1.0, CHCl ₃):	$[\alpha]_{589}^{20} = +66.4$	$[\alpha]_{579}^{20} = +68.6$	$[\alpha]_{546}^{20} = +82.0$
	$[\alpha]_{436}^{20} = +157.7$	$[\alpha]_{405}^{20} = +202.0$	$[\alpha]_{365}^{20} = +298.8$

6.6.8 4-Acetylenbenzoyl-L-tyrosindecylester **188**

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[248] werden 21.80 g (49.8 mmol, 1.00 Äq) 4-Acetylenbenzoyl-O-*t*-butyldimethylsilyl-L-tyrosin **191** in 250 mL THF_{abs} gelöst und 20.44 g (64.8 mmol, 1.30 Äq) Tetrabutylammoniumfluorid-Trihydrat zugegeben. Nach 2 h wird der vollständige Umsatz mittels DC bestätigt, die Reaktion durch Zugabe von ges. NH₄Cl abgebrochen und das organische Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Der wässrige Rückstand wird drei Mal mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser und Brine gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und im Vakuum vom Lösemittel befreit. Der Rückstand wird aus PE/EE kristallisiert. Es werden 21.39 g (47.6 mmol, 96 %) 4-Acetylenbenzoyl-L-tyrosindecylester **188** als farbloser kristalliner Feststoff erhalten.

(SA-183, SA-217)



R_F: 0.36 (PE/EE = 3:1)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K) δ (ppm) = 7.677 (d, 20-H₂), 7.510 (d, 21-H₂), 6.956 (d, 5-H₂), 6.73-6.66 (m, 6-H₂, NH), 6.37 (s, br, OH), 5.035 (dd, 1-H₁), 4.21-4.09 (m, 8-H₂), 3.24-3.08 (m, 2-H₂), 3.198 (s, 24-H₁), 1.69-1.60 (m, 9-H₂), 1.40-1.20 (m, 10-H₂, 11-H₂, 12-H₂, 13-H₂, 14-H₂, 15-H₂, 16-H₂), 0.878 (t, 17-H₃).

³J_{1,NH} = 7.4 Hz, ³J_{5,6} = 8.3 Hz, ³J_{20,21} = 8.4 Hz.

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz, 300 K) δ (ppm) = 171.9 (3-C), 166.3 (18-C), 155.3 (7-C),, 133.7 (19-C), 132.3 (21-C), 130.4 (5-C), 127.1 (4-C), 127.0 (20-C), 125.8 (22-C), 115.6 (6-C), 82.7 (23-C), 79.7 (24-C), 66.0 (8-C), 53.8 (1-C), 37.1 (2-C), 31.9, 29.52, 29.49, 29.3, 29.2, 28.5 25.9, 22.7 (C-9, C-10, C-11, C-12, C-13, C-14, C-15, C-16), 14.1 (17-C).

T_M: 115-116 °C

EI-MS m/z (%): 449 (1, [M]⁺), 129 (100, [C₉H₅O]⁺).

EI-HRMS (C ₂₈ H ₃₅ NO ₄)	berechnet:	449.2561 [M] ⁺
	gefunden:	449.2564 [M] ⁺

EA (C ₂₈ H ₃₅ NO ₄)	berechnet:	C 74.80	H 7.85	N 3.12
	gefunden:	C 74.53	H 7.84	N 3.10

ORD (c = 1.0, CHCl ₃):	$[\alpha]_{589}^{20} = +82.5$	$[\alpha]_{579}^{20} = +85.2$	$[\alpha]_{546}^{20} = +101.9$
	$[\alpha]_{436}^{20} = +193.8$	$[\alpha]_{405}^{20} = +248.2$	$[\alpha]_{365}^{20} = +367.0$

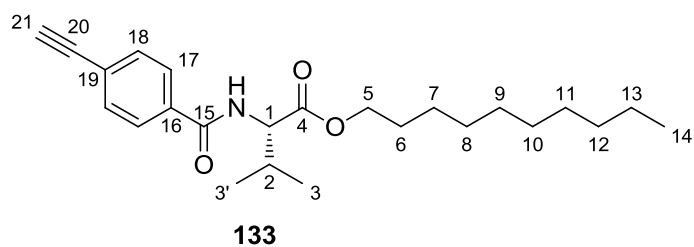
6.6.9 4-Acetylenbenzoyl-L-valindecylester 133

In Anlehnung an die Literatur^[62] werden 10.00 g (68.4 mmol, 1.00 Äq) 4-Acetylenbenzoesäure **110** in einer Mischung aus 210 mL THF und 285 mL DCM gelöst. Die Lösung wird im Eisbad gekühlt und 12.09 g (74.6 mmol, 1.09 Äq) 1,1'-Carbonyldiimidazol zugegeben. Die Lösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und bis zur Beendigung der Gasentwicklung gerührt.

Währenddessen werden 35.28 g (82.1 mmol, 1.20 Äq) L-Valindecylester-ammoniumtosylat **146** in eine Mischung aus 300 mL Et₂O und 300 mL ges. Na₂CO₃-Lsg. gegeben. Die Suspension wird stark gerührt, bis sich zwei klare Phasen gebildet haben. Die organische Phase wird abgetrennt, über MgSO₄ getrocknet und im Vakuum vom Lösemittel befreit. Der ölige Rückstand wird mit 100 mL DCM verdünnt und zur Lösung der aktivierten Säure gegeben.

Nach 16 h wird das Reaktionsgemisch im Vakuum vom Lösemittel befreit, der Rückstand auf Kieselgel immobilisiert und aufgereinigt mittels Säulenchromatographie (PE/EE = 10:1). Der erhaltene Feststoff wird aus *n*-Hexan kristallisiert. Es werden 22.42 g (58.2 mmol, 85 %) 4-Acetylenbenzoyl-L-valindecylester **133** in Form von farblosen krisallinen Nadeln erhalten. Die spektroskopischen Daten entsprechen denen der Literatur.^[62]

(SA-070, SA-331, **SA-600**)



R_F: 0.53 (PE/EE = 6:1)

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 300 K) δ (ppm) = 7.753 (d, 17-H₂), 7.536 (d, 18-H₂), 6.672 (d, NH), 4.751 (dd, 1-H₁), 4.20-4.11 (m, 5-H₂), 3.192 (s, 21-H₁), 2.31-2.23 (m, 2-H₁), 1.67-1.61 (m, 6-H₂), 1.36-1.24 (m, 7-H₂, 8-H₂, 9-H₂, 10-H₂, 11-H₂, 12-H₂, 13-H₂), 1.003 (d, 3-H₃), 0.977 (d, 3'-H₃), 0.870 (t, 14-H₃).

$^3J_{1,\text{NH}} = 8.6 \text{ Hz}$, $^3J_{1,2} = 4.7 \text{ Hz}$, $^3J_{2,3} = 6.9 \text{ Hz}$, $^3J_{2,3'} = 6.9 \text{ Hz}$, $^3J_{17,18} = 8.4 \text{ Hz}$.

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz, 300 K) δ (ppm) = 172.2 (4-C), 166.4 (15-C), 134.2 (16-C), 132.3 (18-C), 127.0 (17-C), 125.6 (19-C), 82.7 (20-C), 79.5 (21-C), 65.6 (5-C), 57.5 (1-C), 31.9, 31.7, 29.5, 29.3, 29.1, 28.6, 25.9, 22.6 (6-C, 7-C, 8-C, 9-C, 10-C, 11-C, 12-C, 13-C), 19.0 (3-C), 17.9 (3'-C), 14.1 (14-C).

T_M: 51-52 °C

EI-MS m/z (%): 385 (3, [M]⁺), 200 (100 [C₁₃H₁₄NO]⁺), 129 (97, [C₉H₅O]⁺).

EI-HRMS (C₂₄H₃₅NO₃) berechnet: 385.2611 [M]⁺

 gefunden: 385.2597 [M]⁺

EA (C₂₄H₃₅NO₃) berechnet: C 74.77 H 9.15 N 3.63

 gefunden: C 74.86 H 9.42 N 3.68

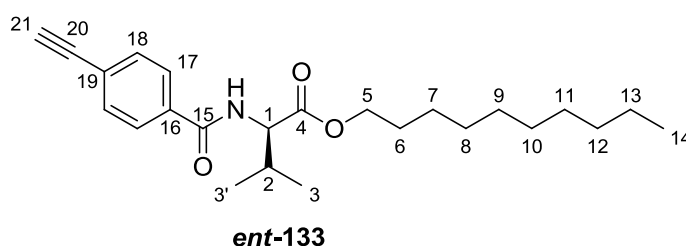
ORD (c = 1.0, CHCl₃): $[\alpha]_{589}^{20} = +45.3$ $[\alpha]_{579}^{20} = +45.6$ $[\alpha]_{546}^{20} = +54.8$

$[\alpha]_{436}^{20} = +101.0$ $[\alpha]_{405}^{20} = +127.5$ $[\alpha]_{365}^{20} = +180.9$

6.6.10 4-Acetylenbenzoyl-D-valindecylester *ent*-133

In Anlehnung an die Literatur^[62] werden 15.00 g (34.9 mmol, 1.00 Äq) D-Valindecylesterammoniumtosylat *ent*-146 und 8.492 g (34.9 mmol, 1.00 Äq) 4-Acetylenbenzoyloxysuccinimid **144** in einer Mischung aus 150 mL THF und 6.3 mL (45.4 mmol, 1.30 Äq) Et₃N gelöst. Die Reaktionsmischung wird für 16 h gerührt, anschließend im Vakuum vom Lösemittel befreit und mittels Säulenchromatographie aufgereinigt. Der resultierende farblose Feststoff wird aus *n*-Hexan kristallisiert. Es werden 9.50 g (24.7 mmol, 70 %) 4-Acetylenbenzoyl-D-valindecylester *ent*-133 erhalten.

(SA-DH-009)



R_F: 0.53 (PE/EE = 6:1)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K) δ (ppm) = 7.756 (d, 17-H₂), 7.536 (d, 18-H₂), 6.680 (d, NH), 4.750 (dd, 1-H₁), 4.20-4.11 (m, 5-H₂), 3.194 (s, 21-H₁), 2.32-2.22 (m, 2-H₁), 1.67-1.61 (m, 6-H₂), 1.37-1.20 (m, 7-H₂, 8-H₂, 9-H₂, 10-H₂, 11-H₂, 12-H₂, 13-H₂), 0.989 (t, 3-H₃, 3'-H₃), 0.869 (t, 14-H₃).

³J_{1,NH} = 8.6 Hz, ³J_{1,2} = 4.7 Hz, ³J_{2,3} = 6.9 Hz, ³J_{2,3'} = 6.9 Hz, ³J_{17,18} = 8.4 Hz.

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz, 300 K) δ (ppm) = 172.2 (4-C), 166.4 (15-C), 134.2 (16-C), 132.3 (18-C), 127.0 (17-C), 125.6 (19-C), 82.7 (20-C), 79.5 (21-C), 65.6 (5-C), 57.5 (1-C), 31.9, 31.7, 29.5, 29.3, 29.1, 28.6, 25.9, 22.6 (6-C, 7-C, 8-C, 9-C, 10-C, 11-C, 12-C, 13-C), 19.0 (3-C), 17.9 (3'-C), 14.1 (14-C).

T_M: 51-52 °C

EI-MS m/z (%): 385 (3, [M]⁺), 200 (84 [C₁₃H₁₄NO]⁺), 129 (100, [C₉H₅O]⁺).

EI-HRMS (C ₂₄ H ₃₅ NO ₃)	berechnet:	385.2611 [M] ⁺		
	gefunden:	385.2614 [M] ⁺		
EA (C ₂₄ H ₃₅ NO ₃)	berechnet:	C 74.77	H 9.15	N 3.63
	gefunden:	C 74.76	H 9.16	N 3.47

ORD (c = 1.0, CHCl ₃):	$[\alpha]_{589}^{20} = -45.4$	$[\alpha]_{579}^{20} = -48.6$	$[\alpha]_{546}^{20} = -54.0$
	$[\alpha]_{436}^{20} = -100.1$	$[\alpha]_{405}^{20} = -125.7$	$[\alpha]_{365}^{20} = -178.1$

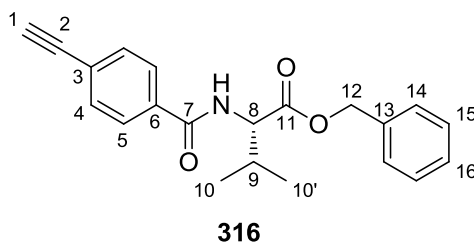
6.6.11 4-Acetylenbenzoyl-L-valinbenzylester **316**

In Anlehnung an die Literatur^[62] werden 5.535 g (37.9 mmol, 1.00 Äq) 4-Acetylenbenzoesäure **110** in einer Mischung aus 100 mL THF und 140 mL DCM gelöst. Die Lösung wird im Eisbad gekühlt und 6.141 g (37.9 mmol, 1.00 Äq) 1,1'-Carbonyldiimidazol zugegeben. Die Lösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und bis zur Beendigung der Gasentwicklung gerührt.

Währenddessen werden 15.13 g (39.9 mmol, 1.05 Äq) L-Valinbenzyl-ammoniumtosylat **315** in eine Mischung aus 200 mL Et₂O und 200 mL ges. Na₂CO₃-Lsg. gegeben. Die Suspension wird stark gerührt, bis sich zwei klare Phasen gebildet haben, die organische Phase abgetrennt, über MgSO₄ getrocknet und im Vakuum vom Lösemittel befreit. Der ölige Rückstand wird mit 100 mL DCM verdünnt und zur Lösung der aktivierten Säure gegeben.

Nach 16 h wird das Reaktionsgemisch im Vakuum vom Lösemittel befreit, der Rückstand auf Kieselgel immobilisiert und aufgereinigt mittels Säulenchromatographie (PE/EE = 3:1). Der erhaltene Feststoff wird aus *n*-Hexan kristallisiert. Es werden 8.020 g (23.9 mmol, 63 %) 4-Acetylenbenzoyl-L-valinbenzylester **316** in Form von farblosen kristallinen Nadeln erhalten.

(SA-413)



R_F: 0.19 (PE/EE = 5:1)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K) δ (ppm) = 7.757 (d, 5-H₂), 7.539 (d, 4-H₂), 7.39-7.32 (m, 14-H₂, 15-H₂, 16-H₁), 6.702 (d, NH), 5.206 (q, 12-H₂), 4.821 (dd, 8-H₁), 3.210 (s, 1-H₁), 2.35-2.24 (m, 9-H₁), 0.985 (d, 10-H₃), 0.941 (d, 10'-H₃).

³J_{4,5} = 8.1 Hz, ³J_{8,NH} = 8.7 Hz, ³J_{9,10} = 6.9 Hz, ³J_{9,10'} = 6.9 Hz.

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz, 300 K) δ (ppm) = 172.0 (7-C), 166.5 (11-C), 135.2 (13-C), 134.1 (6-C), 132.3 (4-C), 128.6, 128.5, 128.4 (14-C, 15-C, 16-C), 127.0 (5-C), 125.6 (3-C), 82.7 (2-C), 79.6 (1-C), 67.2 (12-C), 57.5 (8-C), 31.7 (9-C), 19.0 (10-C), 17.9 (10'-C).

T_M: 77-77.5 °C

EI-MS m/z (%): 335 (3, [M]⁺), 200 (48 [C₁₃H₁₄NO]⁺), 129 (100, [C₉H₅O]⁺).

EI-HRMS (C₂₁H₂₁NO₃) berechnet: 335.1516 [M]⁺

 gefunden: 335.1500 [M]⁺

EA (C₂₁H₂₁NO₃) berechnet: C 75.20 H 6.31 N 4.18

 gefunden: C 75.22 H 6.24 N 4.08

ORD (c = 1.0, CHCl₃): [α]₅₈₉²⁰ = +38.9 [α]₅₇₉²⁰ = +39.5 [α]₅₄₆²⁰ = +47.5

 [α]₄₃₆²⁰ = +90.6 [α]₄₀₅²⁰ = +115.8

6.7 Phosphanylierte Bausteine

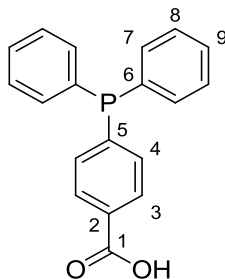
6.7.1 4-Diphenylphosphinobenzoessäure 164

Gemäß der Literaturvorschrift^[189] werden in einem ausgeheizten Schlenkkolben 250 mL abs. MeCN und 42 mL abs Et₃N vorgelegt und entgast. Nacheinander werden 47.90 g (193.1 mmol, 1.00 Äq) 4-Iodbenzoessäure **163**, 173 mg (0.77 mmol, 0.004 Äq) Palladium(II)-chlorid und 38.9 mL (224.0 mmol, 1.16 Äq) Diphenylphosphan zugefügt und das Gemisch für 72 h zum Sieden erhitzt.

Das Reaktionsgemisch wird unter vermindertem Druck vom Lösemittel befreit, der Rückstand mit 550 mL 1 M KOH versetzt und drei Mal mit je 250 mL Et₂O extrahiert. Die wässrige Phase wird mit konz. HCl angesäuert (pH < 2), der entstandene Niederschlag mit DCM in Lösung gebracht und die wässrige Phase drei Mal mit je 200 mL DCM extrahiert. Die vereinigten DCM-Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und unter verminderten Druck vom Lösemittel

befreit. Es werden 59.0 g (192.6 mmol, quant.) 4-Diphenylphosphinobenzoessäure **164** als gelber kristalliner Feststoff erhalten. Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.^[189]

(SA-065, SA-136, SA-256)



164

R_F : 0.65 (PE/EE = 2:1 + 1 % AcOH)

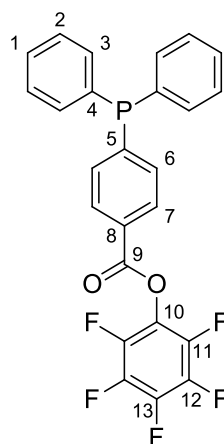
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K) δ (ppm) = 8.057 (dd, 3- H_2), 7.42-7.32 (m, 4- H_2 , 7- H_2 , 8- H_2 , 9- H_1).

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 121 MHz, 300 K) δ (ppm) = -4.67 (s)

6.7.2 Perfluorophenyl-4-diphenylphosphinobenzoat **165**

In Anlehnung an die Literatur^[170] werden 14.00 g (45.7 mmol, 1.00 Äq) 4-Diphenylphosphinobenzoessäure **164**, 8.41 g (45.7 mmol, 1.00 Äq) Pentafluorophenol, 14.15 g (68.6 mmol, 1.50 Äq) *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid, 335 mg (2.74 mmol, 0.06 Äq) 4-Dimethylaminopyridin und 522 mg (2.74 mmol, 0.06 Äq) *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat in 600 mL DCM gelöst und für 72 h gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und mit DCM gewaschen. Das Filtrat wird mit Wasser und zwei Mal mit 0.2 M NaOH gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und im Vakuum vom Lösemittel befreit. Der Rückstand wird säulenchromatographisch über Kieselgel aufgereinigt (PE). Es werden 16.96 g (35.90 mmol, 79 %) Perfluorophenyl-4-diphenylphosphinobenzoat **165** als farbloses Öl erhalten.

(SA-164, SA-207, SA-258)



165

R_F: 0.72 (PE/EE = 9:1)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K) δ (ppm) = 8.125 (d, 7-H₂), 7.46-7.34 (m, 1-H₁, 2-H₂, 3-H₂, 6-H₂).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz, 300 K) δ (ppm) = 162.4 (9-C), 147.1 (d, 5-C, ¹J = 16.0 Hz), 143.1, 139.7, 136.1 (m, 10-C, 11-C, 12-C, 13-C), 135.6 (d, 4-C, ¹J = 10.4 Hz), 134.1 (d, 3-C, ²J = 19.6 Hz), 133.3 (d, 6-C, ²J = 18.7 Hz), 130.6 (8-C), 130.3 (d, 7-C, ³J = 6.0 Hz), 129.4 (1-C), 128.8 (d, 2-C, ³J = 7.5 Hz).

³¹P-NMR (CDCl₃, 121 MHz, 300 K) δ (ppm) = -4.30 (s)

¹⁹F-NMR (CDCl₃, 282 MHz, 300 K) δ (ppm) = -152.4 (d, 11-F), -157.9 (t, 13-F), -162.3 (dt, 12-F).

³J_{11,12} = 18.3 Hz, ³J_{12,13} = 21.6 Hz.

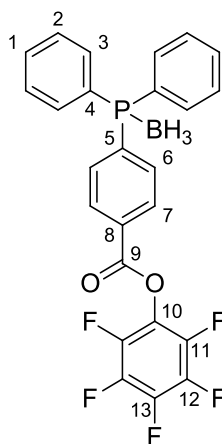
EI-MS m/z (%): 472 (50, [M]⁺), 289 (100, [M-C₆F₅O]⁺), 183 (36, [C₆F₅O]⁺).

EA (C ₂₅ H ₁₄ F ₅ O ₂ P)	berechnet:	C 63.57	H 2.99	N 0.00
	gefunden:	C 63.91	H 3.22	N 0.00

6.7.3 Perfluorophenyl-4-diphenylphosphinobenzoat-Boran-Komplex **166**

In Anlehnung an die Literatur^[249] werden 40.00 g (84.7 mmol, 1.00 Äq) Perfluorophenyl-4-diphenylphosphinobenzoat **165** in 250 mL THF_{abs} vorgelegt und bei 0°C 93.2 mL (93.2 mmol, 1.10 Äq) Boran-THF 1 M zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird mit halbkonz. Brine gewaschen, die wässrige Phase zwei Mal mit DCM extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet und im Vakuum vom Lösemittel befreit. Der Rückstand wird säulenchromatographisch über Kieselgel aufgereinigt (PE/DE 9:1). Es werden 31.46 g (64.7 mmol, 77%) Perfluorophenyl-4-diphenylphosphinobenzoat-Boran-Komplex **166** als farbloser Feststoff erhalten.

(SA-192, SA-211, **SA-264**)



166

R_F: 0.42 (PE/DE = 9:1)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K) δ (ppm) = 8.266 (d, 7-H₂), 7.780 (dd, 1-H₂), 7.67-7.47 (m, 2-H₄, 3-H₄, 6-H₂), 1.90-0.73 (vbr, BH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz, 300 K) δ (ppm) = 161.9 (9-C), 142.8, 139.7, 136.3 (m, 10-C, 11-C, 12-C, 13-C), 137.8 (d, 5-C, ¹J = 53.3 Hz), 133.6 (d, 3-C, ²J = 9.6 Hz), 133.3 (d, 6-C, ²J = 9.0 Hz), 131.8 (d, 1-C, ⁴J = 2.3 Hz), 130.6 (d, 7-C, ³J = 10.2 Hz), 129.3 (d, 8-C, ⁴J = 2.0 Hz), 129.1 (d, 2-C, ³J = 10.7 Hz), 127.9 (d, 4-C, ¹J = 58.0 Hz).

³¹P-NMR (CDCl₃, 121 MHz, 300 K) δ (ppm) = 22.00 (vbr, m).

^{19}F -NMR (CDCl_3 , 282 MHz, 300 K) δ (ppm) = -152.4 (d, 11-F), -157.4 (t, 13-F), -161.9 (dt, 12-F).

$^3J_{11,12} = 18.3 \text{ Hz}$, $^3J_{12,13} = 21.6 \text{ Hz}$.

T_M : 150-153 °C

EI-MS m/z (%): 472 (72, $[\text{M}]^+$), 289 (100, $[\text{M}-\text{C}_6\text{F}_5\text{O}]^+$), 183 (34, $[\text{C}_6\text{F}_5\text{O}]^+$).

EI-HRMS ($\text{C}_{25}\text{H}_{17}\text{BF}_5\text{O}_2\text{P}$) berechnet: 472.0646 $[\text{M}-\text{BH}_3]^+$

gefunden: 472.0646 $[\text{M}-\text{BH}_3]^+$

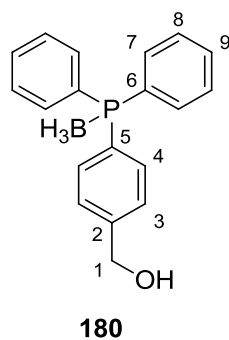
EA ($\text{C}_{25}\text{H}_{17}\text{BF}_5\text{O}_2\text{P}$) berechnet: C 61.76 H 3.52 N 0.00

gefunden: C 61.92 H 3.63 N 0.00

6.7.4 4-Diphenylphosphinobenzylalkohol-Boran-Komplex **180**

In Anlehnung an die Literatur^[48] werden 1.016 g (3.32 mmol, 1.00 Äq) 4-Diphenylphosphinobenzoessäure **165** in 100 mL THF_{abs} vorgelegt und bei 0°C 10.2 mL (10.2 mmol, 3.06 Äq) Boran-THF 1 M zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird Brine hinzugegeben, die organische Phase abgetrennt, über MgSO_4 getrocknet und im Vakuum vom Lösemittel befreit. Der dunkle Rückstand wird auf Kieselgel immobilisiert und über eine Kieselgelfritte eluiert (PE/EE 2:1). Es werden 799 mg (2.61 mmol, 79 %) 4-Diphenylphosphinobenzylalkohol-Boran-Komplex **180** als farbloser Feststoff erhalten.

(SA-272, SA-276)



R_F : 0.28 (PE/EE = 2:1)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K) δ (ppm) = 7.63-7.39 (m, 3-H₂, 4-H₂, 7-H₄, 8-H₄, 9-H₂), 4.722 (s, 1-H₂), 2.842 (s, br, OH), 1.85-0.81 (m, vbr, BH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz, 300 K) δ (ppm) = 144.7 (d, 2-C, ⁴J = 1.9 Hz), 133.4 (d, 4-C, ²J = 10.0 Hz), 133.1 (d, 7-C, ²J = 10.2 Hz), 131.3 (d, 9-C, ⁴J = 2.0 Hz), 128.8 (d, 8-C, ³J = 10.2 Hz), 127.8 (d, 6-C, ¹J = 58.2 Hz), 127.0 (d, 3-C, ³J = 10.7 Hz), 64.4 (1-C).

*Signal 5-C wird von anderen Signalen überlagert, kann nicht eindeutig zugeordnet werden.

³¹P-NMR (CDCl₃, 121 MHz, 300 K) δ (ppm) = 20.18 (m, vbr)

T_M: 101.5-102.5 °C

EI-MS m/z (%): 292 (100, [M-BH₃]⁺).

EI-HRMS (C₁₉H₂₀BOP) berechnet: 292.1012 [M-BH₃]⁺

gefunden: 292.1006 [M-BH₃]⁺

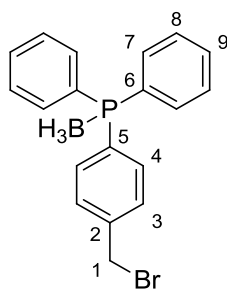
EA (C₁₉H₂₀BOP) berechnet: C 74.54 H 6.58 N 0.00

gefunden: C 71.64 H 6.38 N 0.00

6.7.5 4-Diphenylphosphinobenzylbromid-Boran-Komplex **181**

In Anlehnung an die Literatur^[250] werden 15.00 g (49.0 mmol, 1.00 Äq) 4-Diphenylphosphinobenzylalkohol-Boran-Komplex **180** in DCM gelöst und im Eisbad gekühlt. Nacheinander werden 29.90 g (90.15 mmol, 1.84 Äq) Tetrabrommethan und 25.70 g (98.00 mmol, 2.00 Äq) Triphenylphosphan zugegeben. Nach 2 h Reaktionszeit bei Raumtemperatur wird der vollständige Umsatz mittels DC bestätigt. Das Reaktionsgemisch wird auf Kieselgel immobilisiert und über eine Kieselgelschicht eluiert (PE/EE 5:1, 1.8 L). Das Eluat wird bei -28 °C gelagert und der gebildete Niederschlag abfiltriert und mit PE gewaschen. Es werden 8.118 g (22.0 mmol, 45 %) 4-Diphenylphosphinobenzylbromid-Boran-Komplex **181** als farbloser Feststoff erhalten.

(SA-354, SA-501)



181

R_F: 0.47 (PE/EE = 5:1)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K) δ (ppm) = 7.64-7.44 (m, 3-H₂, 4-H₂, 7-H₄, 8-H₄, 9-H₂), 4.502 (s, 1-H₂), 1.89-0.78 (m, vbr, BH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz, 300 K) δ (ppm) = 141.0 (d, 2-C, ⁴J = 2.3 Hz), 133.7 (d, 4-C, ²J = 9.7 Hz), 133.2 (d, 7-C, ²J = 9.8 Hz), 131.4 (d, 9-C, ⁴J = 2.3 Hz), 129.7 (*, 5-C), 129.3 (d, 3-C, ³J = 10.7 Hz), 128.9 (d, 8-C, ³J = 10.0 Hz), 128.6 (*, 6-C), 32.2 (1-C).

* Kopplungskonstanten können durch Signalüberlagerung nicht bestimmt werden.

³¹P-NMR (CDCl₃, 121 MHz, 300 K) δ (ppm) = 20.58 (m, vbr).

T_M: 141-142.5 °C

EI-MS m/z (%): 356 (98, [M(⁸¹Br)-BH₃]⁺), 354 (100, [M(⁷⁹Br)-BH₃]⁺), 275 (80, [M-BH₃-Br]⁺).

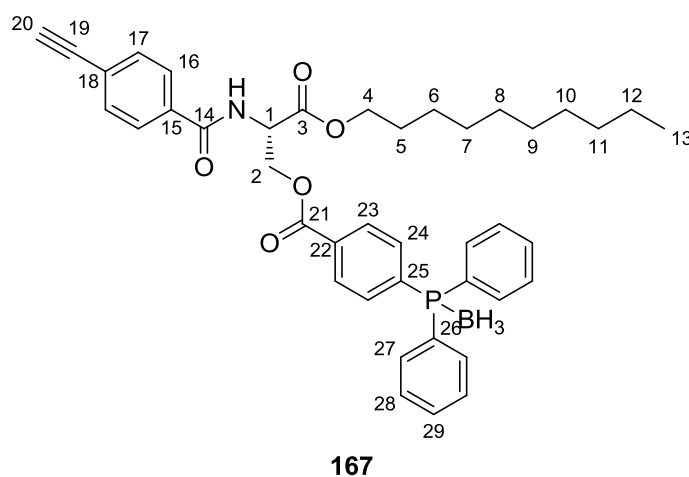
APCI-HRMS (C ₁₉ H ₁₉ BBrP)	berechnet:	355.0246 [M-BH ₂] ⁺		
	gefunden:	355.0246 [M-BH ₂] ⁺		
EA (C ₁₉ H ₁₉ BBrP)	berechnet:	C 61.84	H 5.19	N 0.00
	gefunden:	C 61.78	H 5.15	N 0.00

6.8 All-in-one Monomere

6.8.1 4-Acetylenbenzoyl-O-4-diphenylphosphinobenzoyl-L-serindecyloester-Boran-Komplex **167**

In Modifikation der Literatur^[251] werden 1.000 g (2.68 mmol, 1.00 Äq) 4-Acetylenbenzoyl-L-serindecyloester **160**, 1.432 g (2.95 mmol, 1.10 Äq) Perfluorophenyl-4-diphenylphosphinobenzoat-Boran-Komplex **166** und 330 mg (2.70 mmol, 1.01 Äq) 4-Dimethylaminopyridin in DCM_{abs} gelöst und für 168 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wird auf Kieselgel immobilisiert und säulenchromatographisch über Kieselgel aufgereinigt (PE/EE 4:1). Das Produkt 4-Acetylenbenzoyl-O-4-diphenylphosphinobenzoyl-L-serindecyloester-Boran-Komplex **167** wird als gelber glasartiger Feststoff erhalten (1.029 g, 1.52 mmol, 57 %).

(SA-202)



R_F: 0.22 (PE/EE = 5:1)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K) δ (ppm) = 8.041 (d, 23-H₂), 7.780 (d), 7.68-7.43 (m, 16-H₂, 17-H₂, 24-H₂, 27-H₄, 28-H₄, 29-H₂), 7.128 (d, NH), 5.18-5.13 (m, 1-H₁), 4.86-4.75 (m, 2-H₂), 4.27-4.20 (m, 4-H₂), 3.225 (s, 20-H₁), 1.70-1.61 (m, 5-H₂), 1.67-0.80 (vbr, BH₃), 1.38-1.19 (m, 6-H₂, 7-H₂, 8-H₂, 9-H₂, 10-H₂, 11-H₂, 12-H₂), 0.885 (t, 13-H₃).

³J_{1,NH} = 7.1 Hz.

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz, 300 K) δ (ppm) = 169.5 (3-C), 166.3 (14-C), 165.4 (21-C), 135.9 (d, 25-C, ¹J = 54.0 Hz), 133.4 (15-C), 133.2-133.1 (m, 24-C, 27-C), 132.3 (17-C), 131.6 (d, 29-C, ⁴J = 2.0 Hz), 129.7 (d, 23-C, ³J = 10.1 Hz), 128.5 (d, 28-C, ³J = 10.5 Hz), 128.2 (d, 26-C, ¹J = 57.3 Hz), 127.1 (16-C), 125.9 (18-C), 82.6 (19-C), 79.8 (20-C), 66.5 (4-C), 64.9 (2-C), 52.6 (1-C), 31.8, 29.45, 29.42, 29.24, 29.12, 28.49, 25.8, 22.6 (C-5, C-6, C-7, C-8, C-9, C-10, C-11, C-12), 14.1 (13-C).

*Signal 22-C wird von anderen Signalen überlagert, kann nicht eindeutig zugeordnet werden.

³¹P-NMR (CDCl₃, 121 MHz, 300 K) δ (ppm) = 21.50 (vbr, m).

T_M < 32 °C

EI-MS m/z (%): 306 (71, [C₁₉H₁₅O₂P]⁺).

EI-HRMS (C₄₁H₄₇BNO₅P) berechnet: 633.3108 [M-BH]⁺

gefunden: 633.3094 [M-BH]⁺

EA (C₄₁H₄₇BNO₅P) berechnet: C 72.89 H 7.01 N 2.07

gefunden: C 72.20 H 7.08 N 1.96

ORD (c = 1.0, CHCl₃): [α]₅₈₉²⁰ = +49.8 [α]₅₇₉²⁰ = +51.2 [α]₅₄₆²⁰ = +61.7

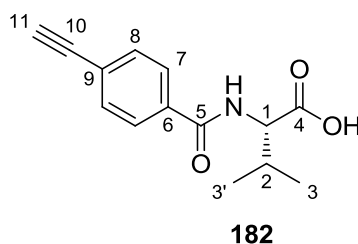
[α]₄₃₆²⁰ = +121.3 [α]₄₀₅²⁰ = +157.1

6.8.2 4-Acetylenbenzoyl-L-valin **182**

In Anlehnung an ein Patent^[252] werden 2.388 g (20.4 mmol, 1.00 Äq) L-Valin **145** und 4.957 g (20.4 mmol, 1.00 Äq) 4-Acetylenbenzoyloxysuccinimid **144** in einer Mischung aus 100 mL EtOH, 60 mL DCM, 40 mL Wasser (0.2 M) und 3.25 mL (23.4 mmol, 1.15 Äq) Et₃N gelöst und für 16 h bei Raumtemperatur gerührt.

Das Reaktionsgemisch wird unter vermindertem Druck vom DCM und EtOH befreit. Der Rückstand wird in DCM aufgenommen und gegen 1 M HCl sowie Brine gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und im Vakuum vom Lösemittel befreit. Das Produkt 4-Acetylenbenzoyl-L-valin **182** liegt in Form eines orangenen Schaumes (4.793 g, 19.54 mmol, 96 %) vor und wird ohne weitere Aufreinigung in der Folgereaktion eingesetzt.

(SA-073, **SA-118**, SA-375)



R_F : 0.43 (PE/EE = 2:1 + 1 % AcOH)

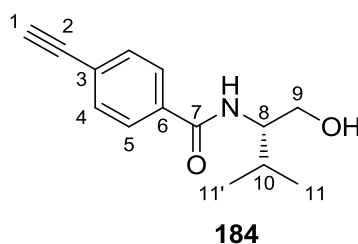
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K) δ (ppm) = 8.930 (s, br, COOH), 7.768 (7- H_2), 7.566 (8- H_2), 6.681 (d, NH), 4.811 (dd, 1- H_1), 3.216 (s, 11- H_1), 2.372 (m, 2- H_1), 1.046 (t, 3- H_3 , 3'- H_3).

$^3J_{1,\text{NH}} = 8.5 \text{ Hz}$, $^3J_{1,2} = 4.7 \text{ Hz}$, $^3J_{2,3} = 7.0 \text{ Hz}$, $^3J_{2,3'} = 7.0 \text{ Hz}$, $^3J_{7,8} = 8.6 \text{ Hz}$.

6.8.3 4-Acetylenbenzoyl-L-valinol **184**

In Modifikation einer Literaturvorschrift^[251] werden 8.000 g (32.9 mmol, 1.00 Äq) 4-Acetylenbenzoyloxysuccinimid **144** und 6.787 g (65.8 mmol, 2.00 Äq) L-Valinol **183** in DCM gelöst, mit 4.5 mL (32.9 mmol, 1.00 Äq) Et_3N versetzt und für 72 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird auf Kieselgel immobilisiert und über eine Kieselgelschicht mit EE eluiert. Das Eluat wird unter vermindertem Druck vom Lösemittel befreit und der Rückstand durch Kristallisation (PE/EE) aufgereinigt. Aus der Mutterlauge wird eine zweite Kristallfraktion gewonnen. Es werden 6.029 g (26.0 mmol, 79 %) 4-Acetylenbenzoyl-L-valinol **184** als farbloser Feststoff erhalten.

(SA-368)



R_F : 0.40 (PE/EE = 2:1)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K) δ (ppm) = 7.662 (d, 5- H_2), 7.451 (d, 4- H_2), 6.659 (d, NH), 3.91-3.83 (m, 8- H_1), 3.74-3.69 (m, 9- H_2), 3.429 (s, br, OH), 3.190 (s, 1- H_1), 2.03-1.91 (m, 10- H_1), 0.924 (t, 11- H_6).

$^3J_{4,5} = 8.3 \text{ Hz}$, $^3J_{8,\text{NH}} = 8.5 \text{ Hz}$, $^3J_{10,11} = 6.5 \text{ Hz}$.

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz, 300 K) δ (ppm) = 167.6 (7-C), 134.5 (6-C), 132.2 (4-C), 126.9 (5-C), 125.4 (3-C), 82.7 (2-C), 79.6 (1-C), 63.2 (9-C), 57.4 (8-C), 29.2 (10-C), 19.6 (11-C), 19.1 (11'-C).

T_M: 122-122.5 °C

EI-MS m/z (%): 231 (1, [M]⁺), 200 (35 [C₁₃H₁₄NO]⁺), 129 (100, [C₉H₅O]⁺).

EI-HRMS (C₁₄H₁₇NO₂) berechnet: 231.1254 [M]⁺

gefunden: 231.1236 [M]⁺

EA (C₁₄H₁₇NO₂) berechnet: C 72.70 H 7.41 N 6.06

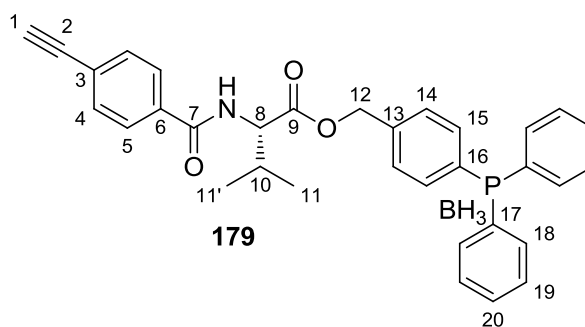
gefunden: C 72.33 H 7.38 N 5.97

ORD (c = 1.0, CHCl₃): $[\alpha]_{589}^{20} = -44.0$ $[\alpha]_{579}^{20} = -47.1$ $[\alpha]_{546}^{20} = -52.4$
 $[\alpha]_{436}^{20} = -91.6$ $[\alpha]_{405}^{20} = -111.5$

6.8.4 4-Acetylenbenzoyl-L-valin-4-diphenylphosphinobenzylester-Boran-Komplex 179

In Modifikation der Literatur ^[253] werden 664 mg (2.71 mmol, 1.00 Äq) 4-Acetylenbenzoyl-L-valin **182**, 1.000 g (2.71 mmol, 1.00 Äq) 4-Diphenylphosphinobenzylbromid-Boran-Komplex **181** und 2.649 g (8.13 mmol, 3.00 Äq) Cäsiumcarbonat in einem ausgeheizten Schlenkkolben vorgelegt und in 30 mL DMF_{abs} gelöst. Die Reaktionskontrolle mittels DC bestätigt nach 16 h den vollständigen Umsatz. Das Reaktionsgemisch wird unter verminderten Druck vom Lösemittel befreit, der Rückstand mit EE aufgenommen und diese organische Phase zwei Mal mit Brine gewaschen. Es wird über MgSO₄ getrocknet und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mittels Säulenchromatographie aufgereinigt (PE/EE 2:1). Es werden 1.015 g (1.90 mmol, 70 %) 4-Acetylenbenzoyl-L-valin-4-diphenylphosphinobenzylester-Boran-Komplex **179** als farbloser Schaum erhalten.

(SA-380)



R_F : 0.47 (PE/EE = 2:1)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K) δ (ppm) = 7.750 (d, 5- H_2), 7.61-7.41 (m, 5- H_2 , 14- H_2 , 15- H_2 , 18- H_4 , 19- H_4 , 20- H_2), 6.630 (d, NH), 5.233 (s, 12- H_2), 4.818 (dd, 8- H_1), 3.209 (s, 1- H_1), 2.35-2.24 (m, 10- H_1), 1.001 (d, 11- H_3), 0.958 (d, 11'- H_3), 1.78-0.77 (m, br, BH_3).

$^3J_{8,\text{NH}} = 8.5 \text{ Hz}$, $^3J_{10,11} = 6.8 \text{ Hz}$, $^3J_{10,11'} = 6.8 \text{ Hz}$.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz, 300 K) δ (ppm) = 171.9 (7-C), 166.6 (9-C), 138.6 (d, 13-C, $^4J = 1.8 \text{ Hz}$), 134.0 (6-C), 133.5 (d, 15-C, $^2J = 9.8 \text{ Hz}$), 133.2 (d, 18-C, $^2J = 9.7 \text{ Hz}$), 132.3 (4-C), 131.4 (d, 20-C, $^4J = 2.2 \text{ Hz}$), 129.7 (d, 16-C, $^1J = 57.5 \text{ Hz}$), 128.84 (19-C, $^3J = 10.5 \text{ Hz}$), 128.79 (d, 17-C, $^1J = 58.0 \text{ Hz}$), 128.3 (d, 14-C, $^3J = 10.8 \text{ Hz}$), 127.0 (5-C), 125.7 (3-C), 82.7 (2-C), 79.7 (1-C), 66.3 (12-C), 57.6 (8-C), 31.6 (10-C), 19.1 (11-C), 17.9 (11'-C).

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 121 MHz, 300 K) δ (ppm) = 20.54 (m, vbr).

T_M : 62-65 °C

APCI-HRMS ($\text{C}_{33}\text{H}_{33}\text{BNO}_3\text{P}$) berechnet: 520.2036 $[\text{M-BH}_2]^+$

gefunden: 520.2032 $[\text{M-BH}_2]^+$

EA ($\text{C}_{33}\text{H}_{33}\text{BNO}_3\text{P}$) berechnet: C 74.31 H 6.24 N 2.63

gefunden: C 74.18 H 6.12 N 2.49

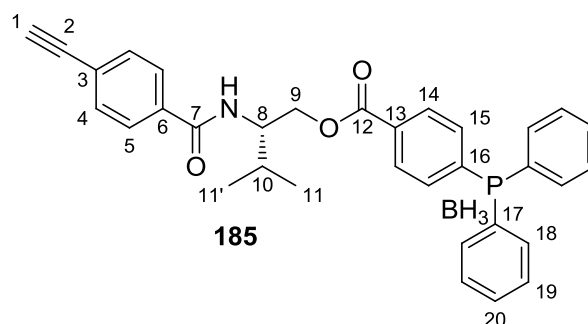
ORD ($c = 1.0$, CHCl_3): $[\alpha]_{589}^{20} = +42.7$ $[\alpha]_{579}^{20} = +42.9$ $[\alpha]_{546}^{20} = +52.3$

$[\alpha]_{436}^{20} = +104.1$ $[\alpha]_{405}^{20} = +132.4$

6.8.5 4-Acetylenbenzoyl-L-valinol-4-diphenylphosphinobenzoester-Boran-Komplex 185

In Modifikation der Literatur^[251] werden 2.899 g (12.53 mmol, 1.00 Äq) 4-Acetylenbenzoyl-L-valinol **184**, 6.094 g (12.53 mmol, 1.00 Äq) Perfluorophenyl-4-diphenylphosphinobenzoat-Boran-Komplex **166** und 1.531 g (12.53 mmol, 1.00 Äq) 4-Dimethylaminopyridin in DCM_{abs} gelöst und für 168 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wird auf Kieselgel immobilisiert und säulenchromatographisch über Kieselgel aufgereinigt (PE/EE 2:1). Das Produkt 4-Acetylenbenzoyl-L-valinol-4-diphenylphosphinobenzoester-Boran-Komplex **185** wird als farbloser Schaum erhalten (3.823 g, 7.17 mmol, 57 %).

(SA-374)



R_F: 0.38 (PE/EE = 2:1)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K) δ (ppm) = 8.050 (d, 5-H₂), 7.702 (d, 4-H₂), 7.66-7.42 (m, 14-H₂, 15-H₂, 16-H₄, 17-H₄, 18-H₂), 6.426 (d, NH), 4.61-4.55 (m, 8-H₁), 4.94-4.34 (m, 9-H₂), 3.207 (s, 1-H₁), 2.12-1.95 (m, 10-H₁), 1.13-1.00 (m, 11-H₄), 1.83-0.80 (m, vbr, BH₃).

³J_{4,5} = 7.7 Hz.

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz, 300 K) δ (ppm) = 166.8 (7-C), 166.1 (12-C), 135.5 (d, 16-C, ¹J = 55.2 Hz), 134.4 (6-C), 133.2 (d, 15-C/18-C, ²J = 9.8 Hz), 132.3 (4-C), 132.1 (d, 13-C, ⁴J = 2.2 Hz), 131.6 (d, 20-C, ⁴J = 2.2 Hz), 129.6 (d, 14-C, ³J = 9.9 Hz), 129.0 (d, 19-C, ³J = 10.6 Hz), 128.2 (d, 17-C, ¹J = 58.3 Hz), 126.9 (5-C), 125.5 (3-C), 82.7 (2-C), 79.6 (1-C), 65.5 (9-C), 54.3 (8-C), 29.9 (10-C), 19.4 (11-C), 18.8 (11'-C).

³¹P-NMR (CDCl₃, 121 MHz, 300 K) δ (ppm) = 21.32 (m, vbr).

T_M: 75-77 °C

EI-MS m/z (%): 519 (29, [M-BH₃]⁺), 306 (66, [C₁₉H₁₅O₂P]⁺), 290 (100, [C₁₉H₁₅OP]⁺), 129 (45, [C₉H₅O]⁺).

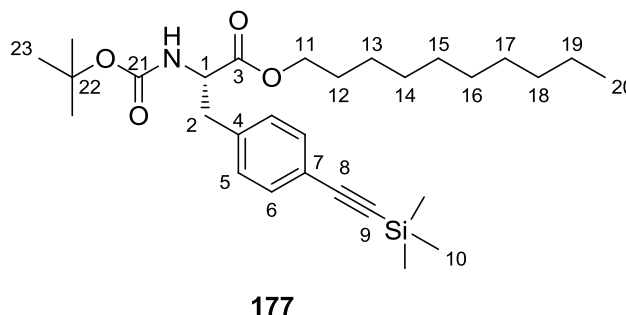
EI-HRMS (C ₃₃ H ₃₃ BNO ₃ P)	berechnet:	519.1958 [M-BH ₃] ⁺		
	gefunden:	519.1949 [M-BH ₃] ⁺		
EA (C ₃₃ H ₃₃ BNO ₃ P)	berechnet:	C 74.31	H 6.24	N 2.63
	gefunden:	C 73.79	H 6.18	N 2.43
ORD (c = 1.0, CHCl ₃):	[α] ₅₈₉ ²⁰ = +23.4	[α] ₅₇₉ ²⁰ = +24.5	[α] ₅₄₆ ²⁰ = +30.0	
	[α] ₄₃₆ ²⁰ = +66.0	[α] ₄₀₅ ²⁰ = +85.7		

6.8.6 *tert*-Butoxycarbonyl-4-acetylen-L-phenylalanindecylester **178**

Gemäß **AAV2** werden 8.000 g (15.1 mmol, 1.00 Äq) *tert*-Butoxycarbonyl-4-iod-L-phenylalanindecylester **150** in 200 mL entgastem THF_{abs}/Et₃N_{abs} (1:1) gelöst. Die Katalysatormischung bestehend aus 57.3 mmol (0.30 mmol, 0.02 Äq) Kupfer(I)iodid, 80.0 mg (0.30 mmol, 0.02 Äq) Triphenylphosphan und 105.7 mg (0.15 mmol, 0.01 Äq) Bis(triphenylphosphan)palladium(II)-chlorid sowie 3.21 mL (22.6 mmol, 1.50 Äq) Trimethylsilylacetylen **138** wird hinzugefügt.

Der nach Aufarbeitung erhaltene Rückstand wird in 200 mL Et₂O aufgenommen und mit 0.2 M HCl gewaschen. Die wässrige Phase wird mit Et₂O rückextrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NH₄Cl gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und im Vakuum vom Lösemittel befreit. Es werden 7.550 g (quant.) des Zwischenprodukts (*tert*-Butoxycarbonyl-4-trimethylsilylacetylen-L-phenylalanindecylester **177**), welches ohne weitere Aufreinigung in der Folgereaktion eingesetzt wird, als oranges Öl erhalten.

(SA-082, **SA-087**, SA-223)



R_F: 0.76 (PE/EE = 5:1)

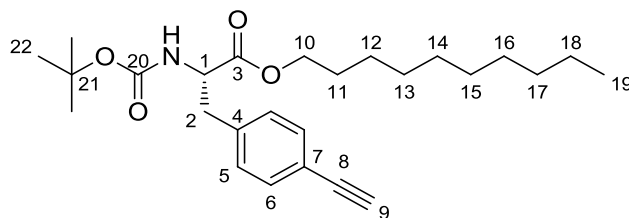
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K) δ (ppm) = 7.383 (6- H_2), 7.067 (5- H_2), 4.952 (d, NH), 4.545 (m, 1- H_1), 4.066 (dt, 11- H_2), 3.069 (m, 2- H_2), 1.60-1.55 (12- H_2), 1.418 (s, 23- H_9), 1.31-1.23 (m, 13- H_2 , 14- H_2 , 15- H_2 , 16- H_2 , 17- H_2 , 18- H_2 , 19- H_2), 0.882 (t, 20- H_3), 0.237 (s, 10- H_9).

$^3\text{J}_{1,\text{NH}} = 7.9 \text{ Hz}$, $^3\text{J}_{1,2} = 6.0 \text{ Hz}$, $^3\text{J}_{5,6} = 8.4 \text{ Hz}$.

Nach einer Literaturvorschrift^[254] wird das von obiger Reaktion erhaltene orange Öl (7.550 g, 15.1 mmol, 1.00 Äq) in 220 mL THF_{abs} gelöst, auf -78°C gekühlt und 9.998 g (31.7 mmol, 2.11 Äq) Tetrabutylammoniumfluorid-Trihydrat hinzugefügt. Nach 2 h bei -78°C wird der vollständige Umsatz per Dünnschichtchromatographie bestätigt. Es werden 100 mL Wasser hinzugefügt, das Kältebad entfernt und das organische Lösemittel im Vakuum entfernt.

Der Rückstand wird drei Mal mit Et_2O extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Brine gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch über Kieselgel gereinigt (PE/EE 10:1). Das resultierende gelbe Öl wird aus *n*-Hexan kristallisiert. Es werden 5.570 g (12.97 mmol, 86 %) *tert*-Butoxycarbonyl-4-acetylen-L-phenylalanindecylester **178** in Form eines gelblichen Pulvers erhalten.

(SA-086, **SA-089**, SA-224)



178

R_F : 0.66 (PE/EE = 5:1)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K) δ (ppm) = 7.404 (d, 6- H_2), 7.093 (d, 5- H_2), 4.993 (d, NH), 4.553 (d, 1- H_1), 4.069 (dt, 10- H_2), 3.14-3.00 (m, 2- H_2), 3.046 (s, 9- H_1), 1.62-1.51 (m, 11- H_2), 1.411 (s, 22- H_9), 1.34-1.20 (m, 12- H_2 , 13- H_2 , 14- H_2 , 15- H_2 , 16- H_2 , 17- H_2 , 18- H_2), 0.877 (t, 19- H_3).

$^3\text{J}_{1,\text{NH}} = 7.1 \text{ Hz}$, $^3\text{J}_{5,6} = 8.1 \text{ Hz}$.

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz, 300 K) δ (ppm) = 171.7 (3-C), 155.0 (20-C), 137.1 (4-C), 132.2 (6-C), 129.3 (5-C), 120.8 (7-C), 83.4 (9-C), 79.9 (8-C), 77.2 (21-C), 65.6 (10-C), 54.3 (1-C), 38.4 (2-C), 31.9, 29.52, 29.46, 29.28, 29.19, 28.5, 25.8 (11-C, 12-C, 13-C, 14-C, 15-C, 16-C, 17-C), 28.3 (22-C), 22.7 (C-18), 14.1 (C-19).

T_M: 60.5-61 °C

EI-MS m/z (%): 429 (4, [M]⁺), 373 (54, [C₂₂H₃₁NO₄]⁺), 329 (100, [C₂₁H₃₁NO₂]⁺).

EA (C ₂₆ H ₃₉ NO ₄)	berechnet:	C 72.69	H 9.15	N 3.26
	gefunden:	C 72.80	H 9.29	N 3.17

ORD (c = 1.0, CHCl ₃):	[α] ₅₈₉ ²⁰ = +31.0	[α] ₅₇₉ ²⁰ = +31.2	[α] ₅₄₆ ²⁰ = +38.5
	[α] ₄₃₆ ²⁰ = +74.2	[α] ₄₀₅ ²⁰ = +94.9	

6.8.7 4-Diphenylphosphinobenzoyl-4-acetylen-L-phenylalanindecylester-Boran-Komplex 176

In Anlehnung an die Literatur^[255] werden 4.500 g (10.5 mmol, 1.00 Äq) *tert*-Butoxycarbonyl-4-acetylen-L-phenylalanindecylester **178** in einer frisch hergestellten methanolischen HCl-Lsg (bestehend aus 30.0 mL Methanol und 10.0 mL Acetylchlorid), gelöst und bis zum vollständigen Umsatz gerührt. Das Reaktionsgemisch wird unter Eiskühlung in einer ges. Na₂CO₃-Lsg getropft, die wässrige Phase drei Mal mit DCM extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Brine gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und im Vakuum vom Lösemittel befreit. Es werden 3.387 g (quant.) eines gelblichen Öls erhalten, welches ohne weitere Aufreinigung weiter umgesetzt wird.

Das Rohprodukt wird in DCM_{abs} aufgenommen, mit 5.095 g (10.5 mmol, 1.00 Äq) Perfluorophenyl-4-diphenylphosphinobenzoat-Boran-Komplex **166** und 1.280 g (10.5 mmol, 1.00 Äq) Dimethylaminopyridin versetzt. Das Reaktionsgemisch wird für 96 h gerührt, auf Kieselgel immobilisiert und mittels Säulenchromatographie über Kieselgel (PE/EE 4:1) aufgereinigt. Es werden 2.244 g (3.6 mmol, 34 %) 4-Diphenylphosphinobenzoyl-4-acetylen-L-phenylalanindecylester-Boran-Komplex **176** als farbloser Feststoff erhalten.



¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K) δ (ppm) = 7.778 (d, 23-H₂), 7.67-7.41 (m, 6-H₂, 22-H₂, 26-H₄, 27-H₄, 28-H₂), 7.115 (d, 5-H₂), 6.690 (d, NH), 5.067 (dd, 1-H₁), 4.20-4.12 (m, 10-H₂), 3.34-3.20 (m, 2-H₂), 3.081 (s, 9-H₁), 1.68-1.60 (m, 11-H₂), 1.39-1.23 (m, 12-H₂, 13-H₂, 14-H₂, 15-H₂, 16-H₂, 17-H₂, 18-H₂), 0.902 (t, 19-H₃), 1.74-0.84 (m, vbr, BH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz, 300 K) δ (ppm) = 171.3 (20-C), 166.0 (3-C), 136.7 (4-C), 136.3 (d, 21-C, ⁴J = 2.0 Hz), 133.8 (d, 24-C, ¹J = 55.2 Hz), 133.5 (d, 23-C, ²J = 9.7 Hz), 133.2 (d, 26-C, ²J = 9.8 Hz), 132.3 (6-C), 131.6 (d, 28-C, ⁴J = 2.3 Hz), 129.3 (5-C), 128.9 (d, 27-C, ³J = 10.0 Hz), 128.4 (d, 25-C, ¹J = 57.1 Hz), 127.2 (d, 22-C, ³J = 10.1 Hz), 121.1 (7-C), 83.2 (8-C), 77.5 (9-C), 66.1 (10-C), 53.5 (1-C), 37.8 (2-C), 31.9, 29.52, 29.48, 29.3, 29.2 25.8, 22.6 (12-C, 13-C, 14-C, 15-C, 16-C, 17-C, 18-C), 14.1 (19-C).

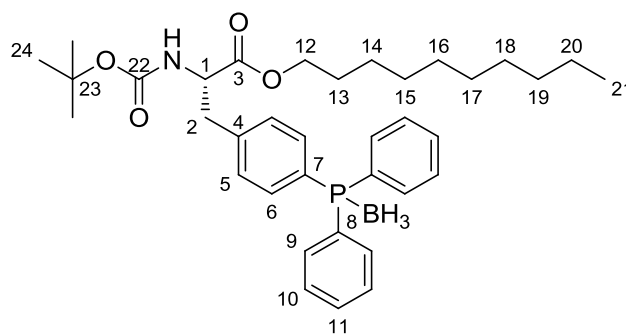
ORD (c = 1.0, CHCl₃): $[\alpha]_{589}^{20} = +21.8$ $[\alpha]_{579}^{20} = +21.3$ $[\alpha]_{546}^{20} = +26.9$
 $[\alpha]_{436}^{20} = +51.5$ $[\alpha]_{405}^{20} = +66.1$ $[\alpha]_{365}^{20} = +98.5$

6.8.8 *tert*-Butoxycarbonyl-4-diphenylphosphino-L-phenylalanindecylester-Boran-Komplex **152**

In Anlehnung an die Literatur^[196] werden 10.00 g (18.8 mmol, 1.00 Äq) *tert*-Butoxycarbonyl-4-Iod-L-phenylalanindecylester **150** in einem ausgeheizten Zweihalskolben mit aufgesetztem DIMROTH-Kühler samt Argonballon vorgelegt. Eine Lösung aus 4.516 g (22.6 mmol, 1.20 Äq) Diphenylphosphan-Boran-Komplex in 150 mL entgastem MeCN_{abs} wird überkanüliert. Die Katalysatormischung bestehend aus 5.201 g (37.6 mmol, 2.00 Äq) Kaliumcarbonat, 211 mg (0.94 mmol, 0.05 Äq) Palladium(II)acetat und 589 mg (0.94 mmol, 0.05 Äq) *rac*-BINAP wird zugegeben und das Reaktionsgemisch für 17 h auf 40 °C erwärmt.

Das Reaktionsgemisch wird im Vakuum vom Lösemittel befreit, in Et₂O gelöst, mit Wasser und zwei Mal mit Brine gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und zur Trockne eingeeengt. Der Rückstand wird mittels Säulenchromatographie aufgereinigt (PE/EE 8:1). Das Produkt *tert*-Butoxycarbonyl-4-diphenylphosphino-L-phenylalanindecylester-Boran-Komplex **152** wird als dunkles Öl erhalten (7.745 g, 12.8 mmol, 68 %).

(SA-447)



R_F: 0.26 (PE/EE = 10:1)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K) δ (ppm) = 7.70-7.23 (m, 5-H₂, 6-H₂, 9-H₄, 10-H₄, 11-H₂), 5.05 (br, NH), 4.67-4.54 (m, 1-H₁), 4.16-4.03 (m, 12-H₂), 3.24-3.02 (m, 2-H₂), 1.68-1.54 (m, 13-H₂), 1.408 (s, 24-H₉), 1.35-1.20 (m, 14-H₂, 15-H₂, 16-H₂, 17-H₂, 18-H₂, 19-H₂, 20-H₂), 0.889 (t, 21-H₃).

*Signal BH₃ wird von alkyliischen Signalen überlagert, kann nicht eindeutig zugeordnet werden.

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz, 300 K) δ (ppm) = 171.6 (3-C), 155.0 (22-C), 140.0 (d, 4-C, ⁴J = 2.0 Hz), 133.3 (d, 6-C, ²J = 10.3 Hz), 133.1 (d, 9-C, ²J = 9.9 Hz), 131.2 (d, 11-C, ⁴J = 1.8 Hz), 128.7 (d, 10-C, ³J = 10.3 Hz), 128.5 (d, 5-C, ³J = 11.3 Hz), 80.0 (23-C), 65.7 (12-C), 54.2 (1-C), 38.5 (2-C), 31.9, 29.49, 29.46, 29.3, 29.1, 28.5, 25.8, 22.6 (13-C, 14-C, 15-C, 16-C, 17-C, 18-C, 19-C, 20-C), 28.3 (24-C), 14.1 (21-C).

*Signale 7-C, 8-C werden von anderen Signalen überlagert, können nicht eindeutig zugeordnet werden.

³¹P-NMR (CDCl₃, 121 MHz, 300 K) δ (ppm) = 20.25 (m, vbr).

EI-MS m/z (%): 589 (74, [M]⁺), 489 (29, [C₃₁H₄₀NO₂P]⁺), 276 (100, [C₁₉H₁₆P]⁺), 262 (75, [C₁₈H₁₅P]⁺).

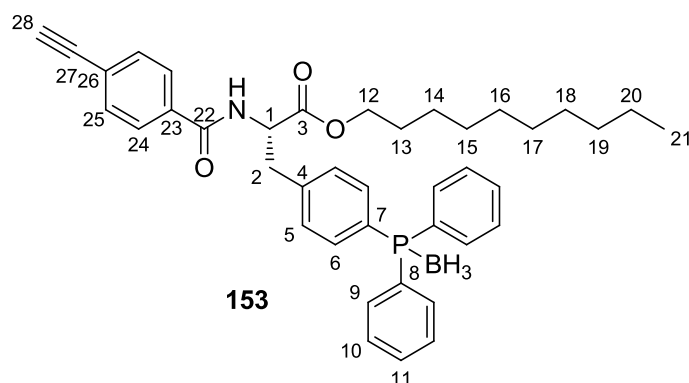
EI-HRMS (C ₃₆ H ₅₁ BNO ₄ P)	berechnet:	589.3315 [M-BH ₃] ⁺
	gefunden:	589.3307 [M-BH ₃] ⁺

ORD (c = 1.0, CHCl₃): Durch schwarze Färbung keine Bestimmung möglich.

6.8.9 4-Acetylenbenzoyl-4-diphenylphosphino-L-phenylalanindecylester-Boran-Komplex **153**

In Anlehnung an die Literatur^[255] werden 4.700 g (7.79 mmol, 1.00 Äq) *tert*-Butoxycarbonyl-4-diphenylphosphino-L-phenylalanindecylester-Boran-Komplex **152** in einer frisch hergestellten methanolischen HCl-Lsg (bestehend aus 30.0 mL Methanol und 10.0 mL Acetylchlorid und 20 mL DCM für eine verbesserte Löslichkeit) gelöst und bis zum vollständigen Umsatz gerührt. Das Reaktionsgemisch wird unter Eiskühlung in eine ges. Na₂CO₃-Lsg getropft, die wässrige Phase drei Mal mit DCM extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Brine gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und im Vakuum vom Lösemittel befreit. Es werden 3.855 g (quant.) eines rotbraunen Öls erhalten, welches ohne weitere Aufreinigung weiter umgesetzt wird.

Das Rohprodukt wird in DCM_{abs} aufgenommen und mit 2.274 g (9.35 mmol, 1.20 Äq) 4-Acetylenbenzoyloxysuccinimid **144** versetzt. Das Reaktionsgemisch wird für 48 h gerührt, auf Kieselgel immobilisiert und mittels Säulenchromatographie über Kieselgel (PE/EE 4:1) aufgereinigt. Es werden 1.969 g (3.12 mmol, 40 %) 4-Acetylenbenzoyl-4-diphenylphosphino-L-phenylalanindecylester-Boran-Komplex **153** als leicht gelblicher Feststoff erhalten.



R_F: 0.37 (PE/EE = 5:1)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K) δ (ppm) = 7.686 (24-H₂), 7.60-7.40 (m, 5-H₂, 6-H₂, 9-H₄, 10-H₄, 11-H₂), 7.246 (d, 25-H₂), 6.681 (d, NH), 5.092 (dd, 1-H₁), 4.23-4.09 (m, 12-H₂), 3.370 (dd, 2-H₁), 3.255 (dd, 2'-H₁), 3.224 (s, 28-H₁), 1.68-1.59 (m, 13-H₂), 1.36-1.22 (m, 14-H₂, 15-H₂, 16-H₂, 17-H₂, 18-H₂, 19-H₂, 20-H₂), 0.898 (t, 21-H₃), 1.79-0.79 (m, vbr, BH₃).

$${}^3J_{1,\text{NH}} = 7.8 \text{ Hz}, {}^3J_{1,2} = 6.0 \text{ Hz}, {}^3J_{1,2'} = 6.0 \text{ Hz}, {}^3J_{24,25} = 8.2 \text{ Hz}.$$

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz, 300 K) δ (ppm) = 171.3 (3-C), 166.0 (22-C), 139.7 (d, 4-C, ⁴J = 2.3 Hz), 133.7 (23-C), 133.4 (d, 6-C, ²J = 9.8 Hz), 133.1 (d, 9-C, ²J = 9.7 Hz), 132.3 (25-C), 131.3 (d, 11-C, ⁴J = 1.9 Hz), 129.8 (d, 5-C, ³J = 10.3 Hz), 128.8 (d, 10-C, ³J = 10.2 Hz), 127.9 (d, 7-C/8-C, ¹J = 58.3 Hz), 127.0 (26-C), 125.8 (26-C), 82.6 (27-C), 79.8 (28-C), 66.1 (12-C), 53.4 (1-C), 37.9 (2-C), 31.9, 29.50, 29.47, 29.3, 29.1, 28.4, 25.8, 22.7 (13-C, 14-C, 15-C, 16-C, 17-C, 18-C, 19-C, 20-C), 14.1 (21-C).

*Signal 7-C/8-C wird von anderen Signalen überlagert, kann nicht eindeutig zugeordnet werden.

$$^{31}\text{P-NMR (CDCl}_3, 121 \text{ MHz, 300 K)} \quad \delta \text{ (ppm)} = 20.25 \text{ (m, vbr).}$$

T_M: 82-87 °C

APCI-HRMS (C₄₀H₄₇BNO₃P) berechnet: 618.3132 [M-BH₂]⁺

gefunden: 618.3130 [M-BH₂]⁺

EA (C₄₀H₄₇BNO₃P) berechnet: C 76.07 H 7.50 N 2.22

gefunden: C 75.81 H 7.50 N 2.17

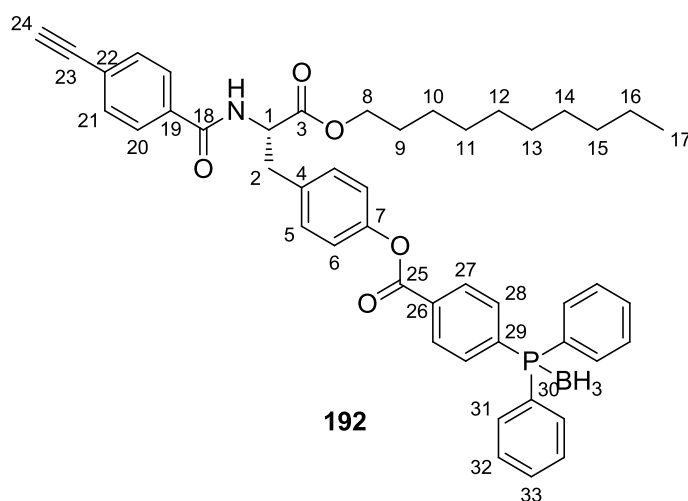
ORD (c = 1.0, CHCl₃): $[\alpha]_{589}^{20} = +11.1$ $[\alpha]_{579}^{20} = +10.3$ $[\alpha]_{546}^{20} = +14.0$

$$[\alpha]_{436}^{20} = +25.5 \quad [\alpha]_{405}^{20} = +31.9$$

6.8.10 4-Acetylenbenzoyl-O-4-diphenylphosphinobenzoyl-L-tyrosindecylester-Boran-Komplex 192

In Modifikation der Literatur^[251] werden 5.000 g (11.12 mmol, 1.00 Äq) 4-Acetylenbenzoyl-L-tyrosindecylester **188**, 7.029 g (14.46 mmol, 1.30 Äq) Perfluorophenyl-4-diphenylphosphinobenzoat-Boran-Komplex **166** und 1.359 g (11.12 mmol, 1.00 Äq) 4-Dimethylaminopyridin in DCM_{abs} gelöst und für 168 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wird auf Kieselgel immobilisiert und säulenchromatographisch über Kieselgel aufgereinigt (PE/EE 4:1). Das Produkt 4-Acetylenbenzoyl-O-4-diphenylphosphinobenzoyl-L-tyrosindecylester-Boran-Komplex **192** wird als gelber Feststoff erhalten (4.643 g, 6.18 mmol, 56 %).

(SA-254)



R_F: 0.20 (PE/EE = 4:1)

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 300 K) δ (ppm) = 8.245 (d, 27-H₂), 7.75-7.47 (m, 21-H₂, 20-H₂, 28-H₂, 31-H₄, 32-H₄, 33-H₂), 7.235 (d, 5-H₂), 7.162 (d, 6-H₂), 6.738 (d, NH), 5.094 (dd, 1-H₁), 4.23-4.14 (m, 8-H₂), 3.350 (dd, 2-H₁), 3.275 (dd, 2'-H₁), 3.223 (s, 24-H₁), 1.70-1.64 (m, 9-H₂), 1.65-1.10 (vbr, BH₃), 1.37-1.25 (m, 9-H₂, 10-H₂, 11-H₂, 12-H₂, 13-H₂, 14-H₂, 15-H₂, 16-H₂), 0.890 (t, 17-H₃).

³J_{1,NH} = 7.3 Hz, ³J_{1,2} = 6.0 Hz, ³J_{1,2'} = 6.0 Hz, ³J_{5,6} = 8.5 Hz.

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz, 300 K) δ (ppm) = 171.5 (3-C), 166.1 (18-C), 164.2 (25-C), 149.9 (7-C), 136.1 (d, 29-C, ¹J = 54.2 Hz), 133.8 (d, 28-C, ²J = 12.6 Hz), 133.4 (C-*), 133.3 (d, 31-C, ²J = 9.9 Hz), 132.3 (21-C), 131.9 (d, 26-C, ⁴J = 1.7 Hz), 131.6 (d, 33-C, ⁴J = 1.7 Hz), 130.5 (5-C), 130.1 (d, 27-C, ³J = 10.1 Hz), 129.0 (d, 32-C, ³J = 10.1 Hz), 128.2 (d, 30-C, ¹J = 57.8 Hz), 127.0 (20-C), 125.7 (22-C), 121.6 (6-C), 82.7 (23-C), 79.7 (24-C), 66.0 (8-C), 53.7 (1-C), 37.4 (2-C), 31.9, 29.52, 29.49, 29.29, 29.20, 28.5, 25.98, 22.7 (9-C, 10-C, 11-C, 12-C, 13-C, 14-C, 15-C, 16-C), 14.1 (17-C).

*Signal 4-C, 19-C, wird von anderen Signalen überlagert, kann nicht eindeutig zugeordnet werden.

³¹P-NMR (CDCl₃, 202 MHz, 300 K) δ (ppm) = 22.8 (vbr, m)

T_M: 49-50 °C

APCI-HRMS (C₄₇H₅₁BNO₅) berechnet: 738.3342 [M-BH₂]⁺

gefunden: 738.3344 [M-BH₂]⁺

EA (C₄₇H₅₁BNO₅P) berechnet: C 75.10 H 6.84 N 1.86

gefunden: C 74.72 H 7.04 N 1.79

ORD (c = 1.0, CHCl₃): $[\alpha]_{589}^{20} = +51.6$ $[\alpha]_{579}^{20} = +51.7$ $[\alpha]_{546}^{20} = +62.1$
 $[\alpha]_{436}^{20} = +117.7$ $[\alpha]_{405}^{20} = +149.6$

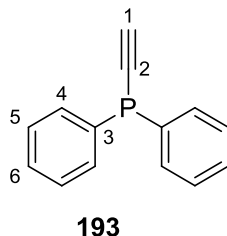
6.9 Achirale phosphanylierte Monomere

6.9.1 Ethinyldiphenylphosphan 193

Der Literatur^[256] folgend werden 5.402 g (55.0 mmol, 1.00 Äq) Trimethylsilylacetylen **138** in 200 ml THF_{abs} gelöst und auf -78 °C gekühlt. Zu dieser Lösung werden 16.035 g (55.0 mmol, 1.00 Äq) *n*-BuLi zugetropft. Die Lösung verfärbt sich dabei rot-orange. Nach 15 Minuten werden 12.135 g (55.0 mmol, 1.00 Äq) Diphenylphosphanchlorid zugegeben und die Lösung für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird mit Et₂O verdünnt, zweimal mit Brine gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und im Vakuum vom Lösemittel befreit. Der Rückstand wird in MeOH aufgenommen und mit 15.20 g (110 mmol, 2.00 Äq) Kaliumcarbonat versetzt. Nach 2 h wird der vollständige Umsatz mittels DC bestätigt, das Reaktionsgemisch filtriert, im Vakuum vom Lösemittel befreit und der Rückstand mittels Säulenchromatographie

über Kieselgel aufgereinigt (PE/DE 20:1). Es werden 9.572 g (45.5 mmol, 83 %) Ethinyldiphenylphosphan **193** als bräunlicher Feststoff erhalten.

(SA-457)



R_F : 0.59 (PE/DE = 5:1)

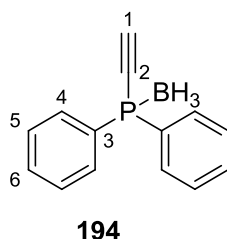
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K) δ (ppm) = 7.70-7.62 (m, 4- H_4), 7.43-7.36 (m, 5- H_4 , 6- H_2), 3.270 (s, 1- H_9).

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 121 MHz, 300 K) δ (ppm) = -34.02 (s).

6.9.2 Ethinyldiphenylphosphan-Boran-Komplex **194**

In Anlehnung an die Literatur^[197] werden 5.000 g (23.8 mmol, 1.00 Äq) Ethinyldiphenylphosphan **193** in 100 mL THF_{abs} gelöst und bei -78°C mit 23.8 mL (23.8 mmol, 1.00 Äq) Boran-THF 1 M versetzt. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur erwärmt, für 2 h gerührt und mit Brine versetzt. Die Phasen werden getrennt, die organische Phase über MgSO_4 getrocknet und im Vakuum vom Lösemittel befreit. Der Rückstand wird mittels Säulenchromatographie über Kieselgel aufgereinigt (PE/EE 4:1). Es werden 2.368 g (10.57 mmol, 44 %) Ethinyldiphenylphosphan-Boran-Komplex **194** als gelbes Öl erhalten. Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.^[197]

(SA-460)



R_F : 0.19 (PE/EE = 10:1)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K) δ (ppm) = 7.87 (m, 4- H_4), 7.56-7.45 (m, 5- H_4 , 6- H_2), 3.346 (d, 1- H_1), 1.87-0.65 (m, vbr, BH_3).

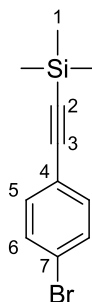
$^3J_{1,\text{P}} = 7.8 \text{ Hz}$.

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 121 MHz, 300 K) δ (ppm) = 5.91 (m, vbr).

6.9.3 4-Trimethylsilylacetylenbrombenzol **204**

Gemäß **AAV2** wird aus 39.13 g (138.3 mmol, 1.00 Äq) 4-Bromiodbenzol **203** das Produkt 4-Trimethylsilylacetylenbrombenzol **204** als gelblicher Feststoff erhalten (34.90 g, 137.8 mmol, 99 %). Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.^[199]

(SA-266, SA-388, **SA-499**)



204

R_F : 0.53 (PE)

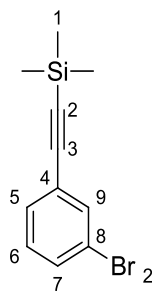
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K) δ (ppm) = 7.432 (d, 6- H_2), 7.318 (d, 5- H_2), 0.247 (s, 1- H_9).

$^3J_{5,6} = 8.5 \text{ Hz}$.

6.9.4 3-Trimethylsilylacetylenbrombenzol **211**

Gemäß **AAV2** wird aus 15.00 g (53.02 mmol, 1.00 Äq) 3-Bromiodbenzol **210** das Produkt 3-Trimethylsilylacetylenbrombenzol **211** als gelbliches Öl erhalten (13.40 g, 52.9 mmol, 99 %). Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.^[257]

(SA-410, SA-465, SA-520)



R_F : 0.60 (PE)

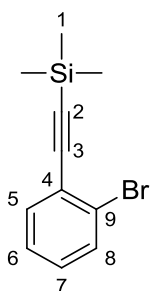
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K) δ (ppm) = 7.616 (t, 9- H_1), 7.443 (ddd, 7- H_1), 7.383 (dt, 5- H_1), 7.160 (t, 6- H_1), 0.248 (s, 1- H_9).

$^3J_{5,6} = 7.8 \text{ Hz}$, $^3J_{6,7} = 7.8 \text{ Hz}$.

6.9.5 2-Trimethylsilylacetylenbrombenzol **208**

Gemäß **AAV2** wird aus 25.00 g (88.4 mmol, 1.00 Äq) 2-Bromiodbenzol **207** das Produkt 2-Trimethylsilylacetylenbrombenzol **208** als gelbliches Öl erhalten (20.79 g, 82.1 mmol, 93 %). Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.^[258]

(SA-389, SA-464, SA-596)



208

R_F : 0.43 (PE)

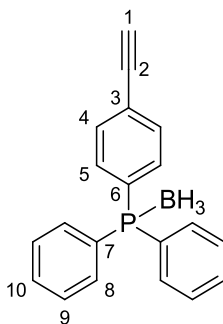
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K) δ (ppm) = 7.584 (dd, 8- H_1), 7.502 (dd, 5- H_1), 7.250 (dt, 7- H_2), 7.19-7.13 (m, 6- H_1), 0.293 (s, 1- H_9).

$^3J_{5,6} = 5.7 \text{ Hz}$, $^3J_{7,8} = 6.2 \text{ Hz}$.

6.9.6 4-Diphenylphosphinophenylacetylen-Boran-Komplex 206

Nach **AAV3** wird aus 14.86 g (58.7 mmol, 1.00 Äq) 4-Trimethylsilylacetylenbrombenzol **204**, 17.16 g (58.7 mmol, 1.00 Äq) *n*-BuLi, 12.95 g (58.7 mmol, 1.00 Äq) Diphenylphosphanchlorid, 58.7 mL (58.7 mmol, 1.00 Äq) Boran-THF 1 M und 23.86 g (117.4 mmol, 2.00 Äq) Tetrabutylammoniumfluorid-Trihydrat nach wässriger Aufarbeitung und Säulenchromatographie (PE/EE 5:1) das Produkt erhalten. 10.560 g (35.2 mmol, 60 %) 4-Diphenylphosphinophenylacetylen-Boran-Komplex **206** werden als gelblicher Feststoff erhalten.

(SA-302)



206

R_F : 0.38 (PE/EE = 10:1)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K) δ (ppm) = 7.63-7.43 (m, 4-H₂, 5-H₂, 8-H₄, 9-H₄, 10-H₂), 3.210 (s, 1-H₁), 1.83-0.84 (m, vbr, BH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz, 300 K) δ (ppm) = 133.2 (d, 8-C, ²J = 9.8 Hz), 133.0 (d, 5-C, ²J = 9.7 Hz), 132.3 (d, 4-C, ³J = 10.4 Hz), 131.5 (d, 10-C, ⁴J = 2.1 Hz), 130.1 (d, 6-C, ¹J = 56.7 Hz), 128.9 (d, 9-C, ³J = 10.0 Hz), 128.7 (d, 7-C, ¹J = 58.1 Hz), 125.3 (d, 3-C, ⁴J = 2.6 Hz), 82.6 (2-C), 79.7 (1-C).

³¹P-NMR (CDCl₃, 121 MHz, 300 K) δ (ppm) = 21.02 (m, vbr).

T_M: 90.5-94 °C

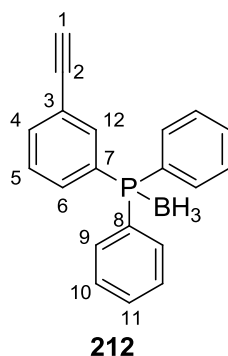
EI-MS m/z (%): 286 (100, [M-BH₃]⁺).

EI-HRMS (C ₂₀ H ₁₈ BP)	berechnet:	286.0906 [M-BH ₃] ⁺		
	gefunden:	286.0895 [M-BH ₃] ⁺		
EA (C ₂₀ H ₁₈ BP)	berechnet:	C 80.03	H 6.04	N 0.00
	gefunden:	C 78.77	H 5.90	N 0.00

6.9.7 3-Diphenylphosphinophenylacetylen-Boran-Komplex **212**

Nach **AAV3** wird aus 7.500 g (29.6 mmol, 1.00 Äq) 3-Trimethylsilylacetylenbrombenzol **211**, 8.635 g (29.6 mmol, 1.00 Äq) *n*-BuLi, 6.535 g (29.6 mmol, 1.00 Äq) Diphenylphosphanchlorid, 29.6 mL (29.6 mmol, 1.00 Äq) Boran-THF 1 M und 12.04 g (59.2 mmol, 2.00 Äq) Tetrabutylammoniumfluorid-Trihydrat nach wässriger Aufarbeitung und Säulenchromatographie (PE/EE 5:1) das Produkt erhalten. 7.133 g (23.8 mmol, 80 %) 3-Diphenylphosphinophenylacetylen-Boran-Komplex **212** werden als gelblicher Feststoff erhalten.

(SA-412)



R_F: 0.50 (PE/EE = 5:1)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K) δ (ppm) = 7.71-7.37 (m, 4-H₁, 5-H₁, 6-H₁, 9-H₄, 10-H₄, 11-H₂), 3.102 (s, 1-H₁), 1.91-0.72 (m, vbr, BH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz, 300 K) δ (ppm) = 136.4 (d, 5-C/6-C/12-C, J = 10.0 Hz), 134.8 (d, 4-C, ⁴J = 2.2 Hz), 133.3 (d, 5-C/6-C/12-C, J = 9.4 Hz), 133.2 (d, 9-C, ²J = 9.5 Hz), 131.5 (d, 11-C, ⁴J = 2.3 Hz), 130.2 (d, ¹J = 55.8 Hz), 128.9 (10-C, 10-C, ³J = 10.2 Hz), 128.5 (d, 8-C, ²J = 40.5 Hz), 123.0 (d, 3-C, ³J = 11.0 Hz), 82.5 (2-C), 78.8 (1-C).

*Signale 5-C/6-C/12-C können nicht eindeutig zugeordnet werden.

³¹P-NMR (CDCl₃, 121 MHz, 300 K) δ (ppm) = 21.03 (m, vbr)

T_M: 99.5-102 °C

EI-MS m/z (%): 286 (100, [M-BH₃]⁺).

EI-HRMS (C₂₀H₁₈BP) berechnet: 286.0906 [M-BH₃]⁺

 gefunden: 286.0901 [M-BH₃]⁺

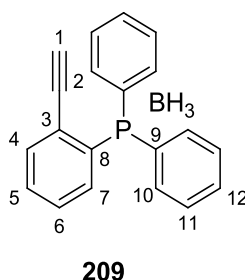
EA (C₂₀H₁₈BP) berechnet: C 80.03 H 6.04 N 0.00

 gefunden: C 79.75 H 5.99 N 0.00

6.9.8 2-Diphenylphosphinophenylacetylen-Boran-Komplex 209

Nach **AAV3** wird aus 7.500 g (29.6 mmol, 1.00 Äq) 2-Trimethylsilylacetylenbrombenzol **208**, 8.635 g (29.6 mmol, 1.00 Äq) *n*-BuLi, 6.535 g (29.6 mmol, 1.00 Äq) Diphenylphosphanchlorid, 29.6 mL (29.6 mmol, 1.00 Äq) Boran-THF 1 M und 12.04 g (59.24 mmol, 2.00 Äq) Tetrabutylammoniumfluorid-Trihydrat nach wässriger Aufarbeitung und Säulenchromatographie (PE/EE 5:1) das Produkt erhalten. 1.898 g (6.32 mmol, 21 %) 2-Diphenylphosphinophenylacetylen-Boran-Komplex **209** werden als gelblicher Feststoff erhalten. Das Produkt ist bei Raumtemperatur, insbesondere in Lösung, nicht über längere Zeit stabil.

(SA-411)



R_F : 0.46 (PE/EE = 5:1)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K) δ (ppm) = 7.74-7.36 (m, 4- H_1 , 5- H_1 , 6- H_1 , 7- H_1 , 10- H_4 , 11- H_4 , 12- H_2), 2.908 (s, 1- H_1), 1.95-0.80 (m, vbr, BH_3).

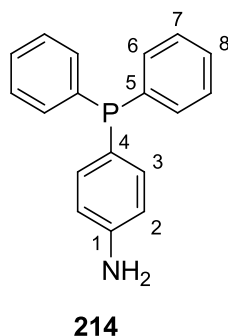
$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 121 MHz, 300 K) δ (ppm) = 23.09 (m, vbr).

6.9.9 4-Diphenylphosphinoanilin 214

Gemäß der Literaturvorschrift^[206] werden in einem ausgeheizten Schlenkkolben 200 mL abs. MeCN und 29 mL abs Et_3N vorgelegt und entgast. Nacheinander werden 15.00 g (68.5 mmol, 1.00 Äq) 4-Iodanilin **213**, 62 mg (0.27 mmol, 0.004 Äq) Palladium(II)-chlorid und 13.8 mL (79.4 mmol, 1.16 Äq) Diphenylphosphan zugefügt und das Gemisch für 72 h zum Sieden erhitzt.

Das Reaktionsgemisch wird unter vermindertem Druck vom Lösemittel befreit, der Rückstand mit 500 mL 0.1 M NaOH versetzt und drei Mal mit je 250 mL Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet, das Lösemittel im Vakuum befreit und der Rückstand säulenchromatographisch über Kieselgel aufgereinigt (PE/EE 5:1). 4-Diphenylphosphinoanilin **214** wird als gelbes Öl erhalten (15.403 g, 55.6 mmol, 81 %, Lit.: 42 %). Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.^[206]

(SA-260)



R_F: 0.43 (PE/EE = 3:1)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K) δ (ppm) = 7.33-7.28 (m, 6-H₂, 7-H₂, 8-H₁), 7.163 (t, 3-H₂), 6.661 (d, 2-H₂), 3.77 (s, br, NH)

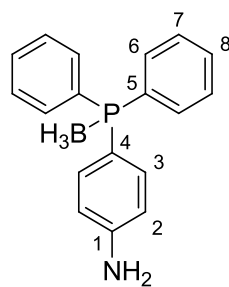
³J_{2,3} = 7.6 Hz.

³¹P-NMR (CDCl₃, 121 MHz, 300 K) δ (ppm) = -6.76 (s)

6.9.10 4-Diphenylphosphinoanilin-Boran-Komplex **215**

In Anlehnung an die Literatur^[48] werden 14.318 g (51.63 mmol, 1.00 Äq) 4-Diphenylphosphinoanilin **214** in 100 mL THF_{abs} vorgelegt und bei 0°C 77.5 mL (77.5 mmol, 1.50 Äq) Boran-THF 1 M zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird Wasser hinzugegeben, das THF unter vermindertem Druck entfernt und der ausgefallene Feststoff abfiltriert und getrocknet. 4-Diphenylphosphinoanilin-Boran-Komplex **215** wird als farbloser Feststoff erhalten (14.50 g, 49.81 mmol, 97 %).

(SA-271)



215

R_F : 0.32 (PE/EE = 2:1)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 300 MHz, 300 K) δ (ppm) = 7.57-7.44 (m, 6- H_4 , 7- H_4 , 8- H_2), 7.223 (dd, 3- H_2), 6.684 (dd, 2- H_2), 5.830 (s, NH), 1.70-0.53 (vbr, BH_3).

$^3\text{J}_{2,3} = 8.6$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 75 MHz, 300 K) δ (ppm) = 152.0 (d, 1-C, $^4\text{J} = 1.8$ Hz), 134.2 (d, 3-C, $^2\text{J} = 11.0$ Hz), 132.3 (d, 6-C, $^2\text{J} = 9.5$ Hz), 131.0 (d, 8-C, $^4\text{J} = 1.8$ Hz), 130.4 (d, 5-C, $^1\text{J} = 58.0$ Hz), 128.8 (d, 7-C, $^3\text{J} = 9.8$ Hz), 113.7 (d, 2-C, $^3\text{J} = 11.0$ Hz), 110.3 (d, 4-C, $^1\text{J} = 67.0$ Hz).

$^{31}\text{P-NMR}$ (DMSO- d_6 , 121 MHz, 300 K) δ (ppm) = 16.9 (m, vbr).

T_M : 168-170 °C

EI-MS m/z (%): 292 (100, $[\text{M-BH}_3]^+$).

EI-HRMS ($\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{BOP}$)	berechnet:	292.1012 $[\text{M-BH}_3]^+$		
	gefunden:	292.1006 $[\text{M-BH}_3]^+$		
EA ($\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{BNP}$)	berechnet:	C 74.26	H 6.58	N 4.81
	gefunden:	C 73.90	H 6.01	N 4.46

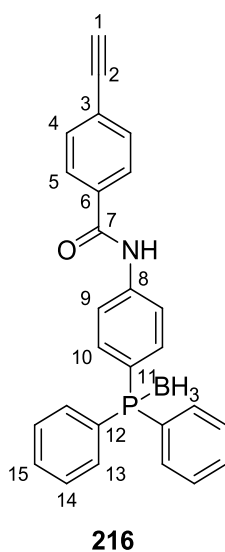
6.9.11 *N*-(4-(Diphenylphosphino)phenyl)4-ethynylbenzamid-Boran-Komplex **216**

In Anlehnung an die Literatur^[207] wird 4-Diphenylphosphinoanilin-Boran-Komplex **215** in 150 mL THF_{abs} gelöst. Bei 0 °C werden 15.07 g (51.52 mmol, 2.00 Äq) *n*-BuLi langsam zugegeben und nach vollendeter Zugabe 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Lösung auf -78 °C gekühlt.

Eine Suspension aus 6.266 g (25.8 mmol, 1.00 Äq) 4-Acetylenbenzoyloxysuccinimid **144** und 50 mL THF_{abs} wird zu der obigen Lösung bei -78 °C gegeben und mit THF_{abs} nachgespült. Die Reaktionsmischung wird über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt, mit ges. NH₄Cl versetzt und drei Mal mit EE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Brine gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und im Vakuum vom Lösemittel befreit. Der Rückstand wird mittels Säulenchromatographie aufgereinigt (PE/EE 2:1).

N-(4-(Diphenylphosphino)phenyl)4-ethynylbenzamid-Boran-Komplex **216** wird als farbloser Feststoff erhalten (3.921 g, 9.35 mmol, 36%).

(SA-299, SA-301)



R_F: 0.28 (PE/EE = 3:1)

¹H-NMR (DMSO-d₆, 300 MHz, 300 K) δ (ppm) = 10.619 (s, NH), 7.98 (d/d, 5-H₂/9-H₂), 7.649 (d, 4-H₂), 7.61-7.51 (m, 10-H₂, 13-H₄, 14-H₄, 15-H₂), 4.412 (s, 1-H₁), 1.47-0.95 (m, vbr, BH₃).

³J_{4,5} = 8.3 Hz.

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 75 MHz, 300 K) δ (ppm) = 165.1 (7-C), 142.1 (d, 8-C, ⁴J = 2.5 Hz), 134.5 (6-C), 133.5 (d, 10-C, ²J = 10.4 Hz), 132.6 (d, 13-C, ²J = 9.8 Hz), 131.7 (4-C), 131.5 (d, 15-C, ⁴J = 1.8 Hz), 129.1 (d, 14-C, ³J = 9.5 Hz), 128.9 (d, 12-C, ¹J = 58.1 Hz), 128.1 (5-C), 125.1 (3-C), 122.3 (d, 11-C, ¹J = 60.8 Hz), 120.4 (d, 9-C, ³J = 10.4 Hz), 83.2 (2-C), 82.8 (1-C).

³¹P-NMR (DMSO-d₆, 121 MHz, 300 K) δ (ppm) = 18.3 (m, vbr).

T_M: Zersetzung > 211 °C

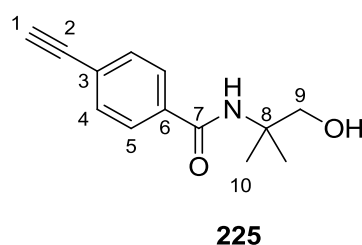
EI-MS m/z (%): 405 (100, [M-BH₃]⁺), 129 (36, [C₉H₅O]⁺).

EI-HRMS (C ₂₇ H ₂₃ BNOP)	berechnet:	405.1277 [M-BH ₃] ⁺		
	gefunden:	405.1273 [M-BH ₃] ⁺		
EA (C ₂₇ H ₂₃ BNOP)	berechnet:	C 77.35	H 5.53	N 3.34
	gefunden:	C 77.06	H 5.66	N 3.18

6.9.12 *N*-(4-Acetylenbenzoyl)-2-amino-2-methylpropanol **225**

In Modifikation einer Literaturvorschrift^[251] werden 10.00 g (41.1 mmol, 1.00 Äq) 4-Acetylenbenzoyloxysuccinimid **144** und 3.664 g (41.1 mmol, 1.00 Äq) 2-Amino-2-methylpropanol **224** in DCM gelöst, mit 6.6 mL (47.3 mmol, 1.15 Äq) Et₃N versetzt und für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird auf Kieselgel immobilisiert und mittels Säulenchromatographie über Kieselgel aufgereinigt (PE/EE 1:1). Das Produkt *N*-(4-Acetylenbenzoyl)-2-amino-2-methylpropanol **225** wird als dunkelrotes Öl erhalten (7.614 g, 35.0 mmol, 85 %).

(SA-288)



R_F: 0.27 (PE/EE = 1:1)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K) δ (ppm) = 7.646 (d, 5-H₂), 7.478 (d, 4-H₂), 6.445 (s, br, NH), 3.612 (s, 9-H₂), 3.189 (s, 1-H₁), 1.370 (s, 10-H₆).

³J_{4,5} = 8.3 Hz.

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz, 300 K) δ (ppm) = 167.6 (7-C), 134.9 (6-C), 132.2 (4-C), 126.9 (5-C), 125.4 (3-C), 82.7 (2-C), 79.6 (1-C), 70.3 (8-C), 56.3 (9-C), 24.4 (10-C).

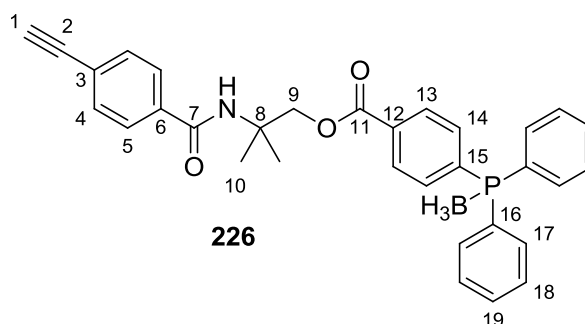
EI-MS m/z (%): 186 (39, [M-CH₃O]⁺), 129 (100, [C₉H₅O]⁺).

EA (C ₁₃ H ₁₅ NO ₂)	berechnet:	C 71.87	H 6.96	N 6.45
	gefunden:	C 70.24	H 7.37	N 6.08

6.9.13 *N*-(4-Acetylenbenzoyl)-(2-amino-2-methylpropanol)-(4-diphenylphosphinobenzoatesäureester)-Boran-Komplex **226**

In Modifikation der Literatur^[251] werden 2.291 g (10.5 mmol, 1.00 Äq) *N*-(4-Acetylenbenzoyl)-2-amino-2-methylpropanol **225**, 5.127 g (10.5 mmol, 1.00 Äq) Perfluorophenyl-4-diphenylphosphinobenzoat-Boran-Komplex **166** und 1.288 g (10.5 mmol, 1.00 Äq) 4-Dimethylaminopyridin in DCM_{abs} gelöst und für 168 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wird auf Kieselgel immobilisiert und säulenchromatographisch über Kieselgel aufgereinigt (PE/EE 2:1). Das Produkt *N*-(4-Acetylenbenzoyl)-(2-amino-2-methylpropanol)-(4-diphenylphosphinobenzoatesäureester)-Boran-Komplex **226** wird als farbloser Schaum erhalten (3.115 g, 6.00 mmol, 57 %).

(SA-360)



R_F: 0.53 (PE/EE = 2:1)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K) δ (ppm) = 8.090 (d, 5-H₂), 7.699 (d, 4-H₂), 7.67-7.43 (m, 13-H₂, 14-H₂, 17-H₄, 18-H₄, 19-H₂), 6.461 (s, NH), 4.595 (s, 9-H₂), 3.202 (s, 1-H₁), 1.577 (s, 10-H₆), 1.69-0.83 (m, vbr, BH₃).

³J_{4,5} = 8.2 Hz.

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz, 300 K) δ (ppm) = 166.4 (7-C), 166.0 (11-C), 135.6 (d, 15-C, ¹J = 54.5 Hz), 135.1 (6-C), 133.24 (d, 14-C, ²J = 9.8 Hz), 133.21 (d, 17-C, ²J = 9.7 Hz), 132.3 (4-C), 132.2 (d, 12-C, ⁴J = 2.3 Hz), 131.6 (d, 19-C, ⁴J = 2.1 Hz), 129.6 (d, 13-C, ³J = 9.7 Hz), 129.0 (d, 18-C, ³J = 10.4 Hz), 128.2 (d, 16-C, ¹J = 57.8 Hz), 126.8 (5-C), 125.3 (3-C), 82.7 (2-C), 79.5 (1-C), 70.3 (9-C), 54.4 (8-C), 24.0 (10-C).

³¹P-NMR (CDCl₃, 121 MHz, 300 K) δ (ppm) = 21.37 (m, vbr).

T_M: 72-73.5 °C

EI-MS m/z (%): 505 (14, [M-BH₃]⁺), 306 (19, [C₁₉H₁₅O₂P]⁺).

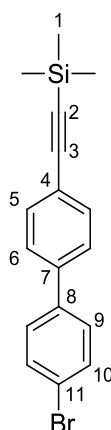
EI-HRMS (C ₃₂ H ₃₁ BNO ₃ P)	berechnet:	505.1801 [M-BH ₃] ⁺		
	gefunden:	505.1800 [M-BH ₃] ⁺		
EA (C ₃₂ H ₃₁ BNO ₃ P)	berechnet:	C 74.00	H 6.02	N 2.70
	gefunden:	C 74.32	H 5.94	N 2.57

6.10 Achirale phosphylierte Monomere (Biphenyle)

6.10.1 4-(Trimethylsilylethynyl)-4'-brombiphenyl **231**

In Anlehnung an die Literatur^[209] werden 2.671 g (9.44 mmol, 1.00 Äq) 4-Bromiodbenzol **203**, 2.269 g (10.4 mmol, 1.10 Äq) 4-(Trimethylsilylethynyl)phenylboronsäure **230**, 545 mg (0.47 mmol, 0.05 Äq) Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) und 6.003 g (56.6 mmol, 6.00 Äq) Na₂CO₃ in eine entgaste Mischung aus 45 mL Toluol, 15 mL Ethanol und 15 mL Wasser gegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 10 h auf 80 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird EE zugegeben und die organische Phase mit Wasser und Brine gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und im Vakuum vom Lösemittel befreit. Der Rückstand wird mittels Säulenchromatographie über Kieselgel aufgereinigt (PE). Es werden 1.024 g (3.11 mmol, 33 %) 4-(Trimethylsilylethynyl)-4'-brombiphenyl **231** als farbloser Feststoff erhalten. Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.^[259]

(SA-455)



231

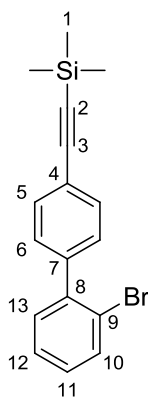
R_F: 0.15 (PE)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K) δ (ppm) = 7.564 (d, 10- H_2), 7.534 (d), 7.494 (d, 5- H_2 , 6- H_2), 7.442 (d, 9- H_2), 0.268 (s, 1- H_9).

6.10.2 4-(Trimethylsilylethynyl)-2'-brombiphenyl **233**

Nach **AAV5** wird aus 7.976 g (31.5 mmol, 1.05 Äq) 4-Trimethylsilylacetylenbrombenzol **204** und 8.487 g (30.0 mmol, 1.00 Äq) 2-Iodbrombenzol **207** das Produkt 4-(Trimethylsilylethynyl)-2'-brombiphenyl **233** als farbloser Feststoff erhalten (8.094 g, 24.6 mmol, 82 %).

(SA-472)



R_F : 0.17 (PE)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K) δ (ppm) = 7.690 (d, 13- H_1), 7.560 (d, 5- H_2), 7.40-7.19 (m, 6- H_2 , 10- H_1 , 11- H_1 , 12- H_1), 0.299 (s, 1- H_9).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz, 300 K) δ (ppm) = 141.9 (8-C), 141.2 (7-C), 133.2 (10-C), 131.6 (5-C), 131.1 (13-C), 129.3 (6-C), 129.0 (11-C), 126.7 (12-C), 122.46, 122.43 (4-C, 9-C), 104.9 (3-C), 94.9 (2-C), 0.00 (1-C).

T_M : 50-54.5 °C

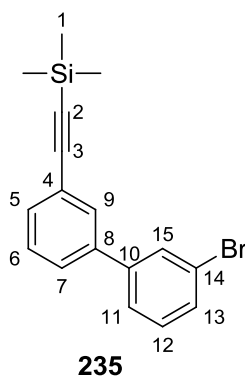
EI-MS m/z (%): 330 (40, $[\text{M}(^{81}\text{Br})]^+$), 328 (39, $[\text{M}(^{79}\text{Br})]^+$), 315 (99, $[\text{M}(^{81}\text{Br})-\text{CH}_3]^+$), 313 (100, $[\text{M}(^{79}\text{Br})-\text{CH}_3]^+$).

EA (C ₁₇ H ₁₇ BrSi)	berechnet:	C 62.00	H 5.20	N 0.00
	gefunden:	C 61.97	H 5.13	N 0.00

6.10.3 3-(Trimethylsilylethynyl)-3'-brombiphenyl **235**

Nach **AAV5** wird aus 6.009 g (23.7 mmol, 1.05 Äq) 3-Trimethylsilylacetylenbrombenzol **211** und 6.394 g (22.6 mmol, 1.00 Äq) 3-Bromiodbenzol **210** das Produkt 3-(Trimethylsilylethynyl)-3'-brombiphenyl **235** als gelbes Öl erhalten (6.843 g, 20.8 mmol, 92 %).

(SA-502)



R_F: 0.28 (PE)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K) δ (ppm) = 7.74 (m, 15-H₁), 7.68 (m, 9-H₁), 7.52 (m, 5-H₁, 7-H₁, 11-H₁, 13-H₁), 7.41-7.35 (m, 12-H₁), 7.34-7.26 (m, 6-H₁), 0.297 (s, 1-H₉).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz, 300 K) δ (ppm) = 142.4 (8-C), 139.8 (10-C), 131.3 (9-C), 130.67 (6-C), 130.56, 130.33, 130.18 (5-C, 11-C, 15-C), 128.8 (12-C), 127.2 (7-C/13-C), 125.7 (7-C/13-C), 123.8 (14-C), 123.0 (4-C), 104.7 (3-C), 94.8 (2-C), 0.00 (1-C).

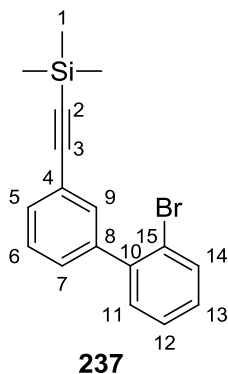
EI-MS m/z (%): 330 (31, [M(⁸¹Br)]⁺), 328 (30, [M(⁷⁹Br)]⁺), 315 (100, [M(⁸¹Br)-CH₃]⁺), 313 (96, [M(⁷⁹Br)-CH₃]⁺).

EA (C ₁₇ H ₁₇ BrSi)	berechnet:	C 62.00	H 5.20	N 0.00
	gefunden:	C 62.38	H 5.15	N 0.00

6.10.4 3-(Trimethylsilylethynyl)-2'-brombiphenyl **237**

Nach **AAV5** wird aus 6.009 g (23.7 mmol, 1.05 Äq) 3-Trimethylsilylacetylenbrombenzol **211** und 6.394 g (22.6 mmol, 1.00 Äq) 2-Bromiodbenzol **207** das Produkt 3-(Trimethylsilylethynyl)-2'-brombiphenyl **237** als gelbes Öl erhalten (5.639 g, 17.1 mmol, 76 %).

(SA-503)



R_F : 0.30 (PE)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K) δ (ppm) = 7.54-7.50 (m, 5- H_1), 7.38-7.32 (m), 7.29- 7.18 (m), 7.17-7.04 (m, 6- H_1 , 7- H_1 , 9- H_1 , 11- H_1 , 12- H_1 , 13- H_1), 0.288 (s, 1- H_9).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz, 300 K) δ (ppm) = 141.8 (8-C), 141.2 (10-C), 133.1, 132.8, 131.16, 131.10, 129.6, 129.0, 127.9, 127.4 (5-C, 6-C, 7-C, 9-C, 11-C, 12-C, 13-C, 14C), 123.0 (15-C), 122.5 (4-C), 104.9 (3-C), 94.5 (2-C), 0.00 (1-C).

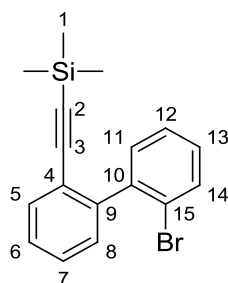
EI-MS m/z (%): 330 (41, $[\text{M}(^{81}\text{Br})]^+$), 328 (40, $[\text{M}(^{79}\text{Br})]^+$), 315 (100, $[\text{M}(^{81}\text{Br})-\text{CH}_3]^+$), 313 (98, $[\text{M}(^{79}\text{Br})-\text{CH}_3]^+$).

6.10.5 2-(Trimethylsilylethynyl)-2'-brombiphenyl **240**

In Anlehnung an die Literatur^[209] werden 5.000 g (17.7 mmol, 1.00 Äq) 2-Bromiodbenzol **207**, 3.855 g (17.7 mmol, 1.00 Äq) 2-(Trimethylsilylethynyl)phenylboronsäure **239**, 1.021 mg (0.88 mmol, 0.05 Äq) Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) und 11.239 g (106.0 mmol, 6.00 Äq) Na_2CO_3 in eine entgaste Mischung aus 90 mL Toluol, 30 mL Ethanol und 30 mL Wasser gegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 10 h auf 80 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird EE zugegeben und die organische Phase mit Wasser und Brine

gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und im Vakuum vom Lösemittel befreit. Der Rückstand wird mittels Säulenchromatographie über Kieselgel aufgereinigt (PE). Es werden 3.259 g (9.90 mmol, 56 %) 2-(Trimethylsilylethynyl)-2'-brombiphenyl **240** als gelbes Öl erhalten.

(SA-516)



240

R_F : 0.25 (PE)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K) δ (ppm) = 7.625 (dd, 5- H_1), 7.525 (dd, 14- H_1), 7.38-7.16 (m, 6- H_1 , 7- H_1 , 8- H_1 , 11- H_1 , 12- H_1 , 13- H_1), 0.124 (s, 9- H_1).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz, 300 K) δ (ppm) = 144.8 (9-C), 142.1 (10-C), 132.8 (14-C), 132.2 (5-C), 131.7, 129.8, 129.3, 128.5, 128.0, 127.1 (6-C, 7-C, 8-C, 11-C, 12-C, 13-C), 123.9 (15-C), 123.3 (4-C), 104.2 (3-C), 98.5 (2-C), 0.00 (1-C).

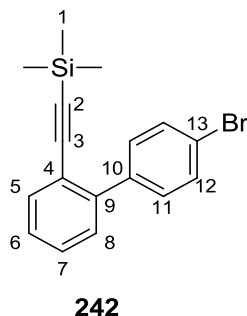
EI-MS m/z (%): 330 (23, $[\text{M}(^{81}\text{Br})\text{h}]^+$), 328 (22, $[\text{M}(^{79}\text{Br})]^+$), 315 (22, $[\text{M}(^{81}\text{Br})-\text{CH}_3]^+$), 313 (21, $[\text{M}(^{79}\text{Br})-\text{CH}_3]^+$).

EA ($\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{BrSi}$)	berechnet:	C 62.00	H 5.20	N 0.00
	gefunden:	C 59.25	H 4.82	N 0.00

6.10.6 2-(Trimethylsilylethynyl)-4'-brombiphenyl **242**

Nach **AAV5** wird aus 5.000 g (19.8 mmol, 1.00 Äq) 2-Trimethylsilylacetylenbrombenzol **208** und 5.586 g (19.8 mmol, 1.00 Äq) 4-Bromiodbenzol **203** das Produkt 2-(Trimethylsilylethynyl)-4'-brombiphenyl **242** als gelbes Öl erhalten (6.017 g, 18.3 mmol, 93 %).

(SA-598)



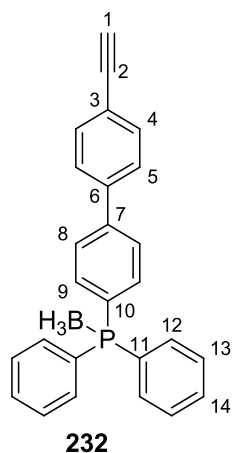
R_F: 0.34 (PE)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K) δ (ppm) = 7.59-7.47 (m), 7.38-7.28 (m, 5-H₁, 6-H₁, 7-H₁, 8-H₁, 11-H₂, 13-H₂), 0.148 (s, 1-H₉).

6.10.7 4-Ethynyl-4'-diphenylphosphinobiphenyl-Boran-Komplex **232**

Nach **AAV3** wird aus 820 mg (2.49 mmol, 1.00 Äq) 4-(Trimethylsilylethynyl)-4'-brombiphenyl **231**, 726 mg (2.49 mmol, 1.00 Äq) *n*-BuLi, 549 mg (2.49 mmol, 1.00 Äq) Diphenylphosphanchlorid, 2.49 mL (2.49 mmol, 1.00 Äq) Boran-THF 1 M und 1.571 g (4.98 mmol, 2.00 Äq) Tetrabutylammoniumfluorid-Trihydrat nach wässriger Aufarbeitung und Säulenchromatographie (PE/EE 5:1) das Produkt erhalten. 710 mg (1.89 mmol, 76 %) 4-Ethynyl-4'-diphenylphosphinobiphenyl-Boran-Komplex **232** werden als gelblicher Feststoff erhalten.

(SA-458)



R_F: 0.36 (PE/EE = 5:1)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K) δ (ppm) = 7.70-7.43 (m, 4-H₂, 5-H₂, 8-H₂, 9-H₂, 12-H₄, 13-H₄, 14-H₂), 3.156 (s, 1-H₁), 1.90-0.77 (m, vbr, BH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz, 300 K) δ (ppm) = 143.1 (d, 7-C, ⁴J = 2.2 Hz), 140.2 (6-C), 133.8 (d, 9-C, ²J = 10.0 Hz), 133.2 (d, 12-C, ²J = 9.5 Hz), 132.7 (4-C), 131.4 (d, 14-C, ⁴J = 2.1 Hz), 129.0 (d, 11-C, ¹J = 58.6 Hz), 128.9 (d, 13-C, ³J = 10.3 Hz), 128.5 (d, 10-C, ¹J = 53.3 Hz), 127.3 (d, 8-C, ³J = 10.6 Hz), 127.1 (5-C), 122.0 (3-C), 83.3 (2-C), 78.4 (1-C).

³¹P-NMR (CDCl₃, 121 MHz, 300 K) δ (ppm) = 20.33 (m, vbr).

T_M: 114.5-116.5 °C

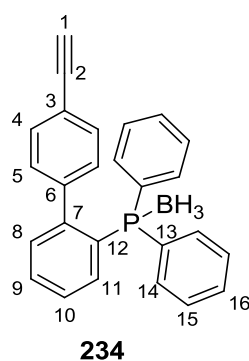
EI-MS m/z (%): 362 (100, [M-BH₃]⁺), 262 (46, [C₁₈H₁₅P]⁺).

EI-HRMS (C ₂₆ H ₂₂ BP)	berechnet:	362.1219 [M-BH ₃] ⁺		
	gefunden:	362.1204 [M-BH ₃] ⁺		
EA (C ₂₆ H ₂₂ BP)	berechnet:	C 83.00	H 5.89	N 0.00
	gefunden:	C 81.94	H 5.77	N 0.00

6.10.8 4-Ethynyl-2'-diphenylphosphinobiphenyl-Boran-Komplex **234**

Nach **AAV3** wird aus 3.313 g (10.1 mmol, 1.00 Äq) 4-(Trimethylsilylethynyl)-2'-brombiphenyl **233**, 2.933 g (10.1 mmol, 1.00 Äq) *n*-BuLi, 2.220 g (10.1 mmol, 1.00 Äq) Diphenylphosphanchlorid, 10.1 mL (10.1 mmol, 1.00 Äq) Boran-THF 1 M und 6.348 g (20.1 mmol, 2.00 Äq) Tetrabutylammoniumfluorid-Trihydrat nach wässriger Aufarbeitung und Säulenchromatographie (PE/EE 9:1) das Produkt erhalten. 881 mg (2.34 mmol, 23 %) 4-Ethynyl-2'-diphenylphosphinobiphenyl-Boran-Komplex **234** werden als farbloser kristalliner Feststoff erhalten.

(SA-488)



R_F : 0.45 (PE/EE = 5:1)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz, 300 K) δ (ppm) = 7.69-7.32 (m, 8-H₁, 9-H₁, 10-H₁, 11-H₁, 14-H₄, 15-H₄, 16-H₂), 7.217 (d, 4-H₂), 6.925 (d, 5-H₂), 3.124 (s, 1-H₁), 1.51-0.81 (m, vbr, BH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz, 300 K) δ (ppm) = 147.1 (d, 7-C, $^2J = 9.0$ Hz), 141.0 (d, 6-C, $^3J = 2.7$ Hz), 135.0 (d, 8-C, $^2J = 9.7$ Hz), 133.2 (d, 14-C, $^2J = 9.4$ Hz), 132.0 (d, 11-C, $^2J = 8.0$ Hz), 131.1 (4-C), 130.9 (d, 16-C, 9-C, $^4J = 1.8$ Hz), 130.0 (d, 13-C, $^1J = 58.2$ Hz), 129.7 (5-C), 128.6 (d, 15-C, $^3J = 10.3$ Hz), 128.1 (d, 12-C, $^2J = 53.2$ Hz), 127.4 (d, 10-C, $^3J = 9.7$ Hz), 121.2 (3-C), 83.6 (2-C), 77.3 (1-C).

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 202 MHz, 300 K) δ (ppm) = 22.87 (m, vbr, BH₃).

EI-MS m/z (%): 361 (100, $[\text{M-BH}_4]^+$).

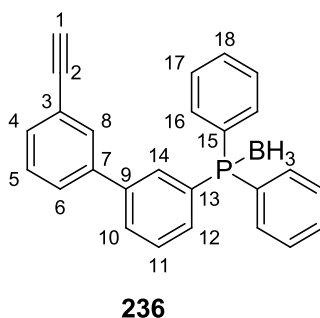
EI-HRMS ($\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{BP}$)	berechnet:	361.1141 $[\text{M-BH}_4]^+$
	gefunden:	361.1137 $[\text{M-BH}_4]^+$

EA (C ₂₆ H ₂₂ BP)	berechnet:	C 83.00	H 5.89	N 0.00
	gefunden:	C 79.08	H 5.62	N 0.00

6.10.9 3-Ethynyl-3'-diphenylphosphinobiphenyl-Boran-Komplex **236**

Nach **AAV3** wird aus 4.000 g (12.2 mmol, 1.00 Äq) 3-(Trimethylsilylethynyl)-3'-brombiphenyl **235**, 3.541 g (12.2 mmol, 1.00 Äq) *n*-BuLi, 2.680 g (12.2 mmol, 1.00 Äq) Diphenylphosphanchlorid, 12.2 mL (12.2 mmol, 1.00 Äq) Boran-THF 1 M und 7.665 g (24.3 mmol, 2.00 Äq) Tetrabutylammoniumfluorid-Trihydrat nach wässriger Aufarbeitung und Säulenchromatographie (PE/EE 7:1) das Produkt erhalten. 2.780 g (7.39 mmol, 61 %) 3-Ethynyl-3'-diphenylphosphinobiphenyl-Boran-Komplex **236** werden als gelbes Öl erhalten.

(SA-518)



R_F: 0.54 (PE/EE = 5:1)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K) δ (ppm) = 7.90-7.37 (m, 4-H₁, 5-H₁, 6-H₁, 8-H₁, 10-H₁, 11-H₁, 12-H₁, 14-H₁, 16-H₄, 17-H₄, 18-H₂), 3.132 (s, 1-H₁), 2.01-0.80 (m, vbr, BH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz, 300 K) δ (ppm) = 140.8 (d, 9-C, ³J = 10.6 Hz), 140.2 (7-C), 133.2 (d, 16-C, ²J = 9.7 Hz), 132.3 (d, 14-C, ²J = 8.6 Hz), 131.7 (d, 12-C, ²J = 11.1 Hz), 131.4 (d, 18-C, ⁴J = 1.5 Hz), 131.38 (4-C/8-C), 130.8 (4-C/8-C), 130.2 (d, 13-C, ¹J = 57.3 Hz), 130.0 (d, 10-C, ³J = 2.0 Hz), 129.3 (d, 11-C, ³J = 10.3 Hz), 128.99 (d, 15-C, ¹J = 57.9 Hz), 128.97 (5-C/6-C), 128.87 (d, 17-C, ³J = 10.7 Hz), 127.7 (5-C/6-C), 122.8 (3-C), 83.3 (2-C), 77.7 (1-C).

³¹P-NMR (CDCl₃, 121 MHz, 300 K) δ (ppm) = 21.13 (m, vbr).

T_M < 30 °C

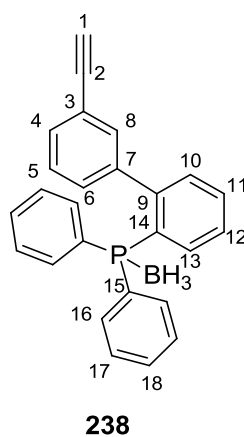
EI-MS m/z (%): 362 (100, [M-BH₃]⁺).

EI-HRMS (C ₂₆ H ₂₂ BP)	berechnet:	362.1219 [M-BH ₃] ⁺		
	gefunden:	362.1217 [M-BH ₃] ⁺		
EA (C ₂₆ H ₂₂ BP)	berechnet:	C 83.00	H 5.89	N 0.00
	gefunden:	C 79.90	H 5.71	N 0.00

6.10.10 3-Ethynyl-2'-diphenylphosphinobiphenyl-Boran-Komplex **238**

Nach **AAV3** wird aus 4.000 g (12.2 mmol, 1.00 Äq) 3-(Trimethylsilylethynyl)-2'-brombiphenyl **235**, 3.541 g (12.2 mmol, 1.00 Äq) *n*-BuLi, 2.680 g (12.2 mmol, 1.00 Äq) Diphenylphosphanchlorid, 12.2 mL (12.2 mmol, 1.00 Äq) Boran-THF 1 M und 7.665 g (24.3 mmol, 2.00 Äq) Tetrabutylammoniumfluorid-Trihydrat nach wässriger Aufarbeitung und Säulenchromatographie (PE/EE 7:1) das Produkt erhalten. 1.010 g (2.68 mmol, 22 %) 3-Ethynyl-2'-diphenylphosphinobiphenyl-Boran-Komplex **238** werden als gelbes Öl, welches erstarrt, erhalten.

(SA-519)



R_F: 0.47 (PE/EE = 5:1)

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 300 K) δ (ppm) = 7.60-6.92 (m, 4-H₁, 5-H₁, 6-H₁, 8-H₁, 10-H₁, 11-H₁, 12-H₁, 13-H₁, 16-H₄, 17-H₄, 18-H₂), 2.963 (s, 1-H₁), 1.40-0.70 (m, vbr, BH₃).

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 125 MHz, 300 K) δ (ppm) = 146.7 (d, 9-C, $^2J = 8.9$ Hz), 140.5 (d, 7-C, $^3J = 2.9$ Hz), 134.9 (d, 13-C, $^2J = 9.3$ Hz), 133.5 (6-C-C), 133.2 (d, 16-C, $^2J = 9.5$ Hz), 132.1 (d, 10-C/12-C, $^3J = 7.8$ Hz), 130.96 (d, 18-C, $^4J = 1.3$ Hz), 130.90 (d, 11-C, $^4J = 1.7$ Hz), 131.5 (4-C/8-C), 130.3 (4-C/8-C), 129.9 (d, 15-C $^1J = 57.3$ Hz), 128.6 (d, 17-C, $^3J = 10.4$ Hz), 128.3 (d, 14-C, $^1J = 53.6$ Hz), 127.41 (d, 10-C/12-C, $^3J = 8.8$ Hz), 127.40 (5-C), 121.3 (3-C), 83.4 (2-C), 77.1 (1-C).

^{31}P -NMR (CDCl_3 , 121 MHz, 300 K) δ (ppm) = 21.45 (m, vbr)

T_M : Zersetzung > 124 °C

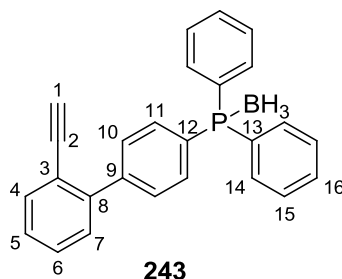
EI-MS m/z (%): 361 (100, $[\text{M-BH}_4]^+$).

EI-HRMS ($\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{BP}$)	berechnet:	361.1141 $[\text{M-BH}_4]^+$		
	gefunden:	361.1137 $[\text{M-BH}_4]^+$		
EA ($\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{BP}$)	berechnet:	C 83.00	H 5.89	N 0.00
	gefunden:	C 80.83	H 5.82	N 0.00

6.10.11 2-Ethynyl-4'-diphenylphosphinobiphenyl-Boran-Komplex 243

Nach AAV3 wird aus 2.690 g (8.17 mmol, 1.00 Äq) 2-(Trimethylsilylethynyl)-4'-brombiphenyl **242**, 2.382 g (8.17 mmol, 1.00 Äq) *n*-BuLi, 1.802 g (8.17 mmol, 1.00 Äq) Diphenylphosphanchlorid, 8.17 mL (8.17 mmol, 1.00 Äq) Boran-THF 1 M und 5.155 g (16.3 mmol, 2.00 Äq) Tetrabutylammoniumfluorid-Trihydrat nach wässriger Aufarbeitung und Säulenchromatographie (PE/EE 10:1) das Produkt erhalten. 1.332 g (3.54 mmol, 43 %) 2-Ethynyl-4'-diphenylphosphinobiphenyl-Boran-Komplex **243** werden als gelbes Öl, welches erstarrt, erhalten.

(SA-607)



R_F : 0.42 (PE/EE = 5:1)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K) δ (ppm) = 7.71-7.33 (m, 4- H_1 , 5- H_1 , 6- H_1 , 7- H_1 , 10- H_2 , 11- H_2 , 14- H_4 , 15- H_4 , 16- H_2), 3.086 (s, 1- H_1), 1.95-0.85 (m, vbr, BH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz, 300 K) δ (ppm) = 143.1 (d, 9-C, $^4J = 2.2$ Hz), 143.0 (8-C), 134.1 (4-C), 133.2 (d, 14-C, $^2J = 9.9$ Hz), 132.9 (d, 11-C, $^2J = 10.0$ Hz), 131.3 (d, 16-C, $^4J = 2.2$ Hz), 129.6 (d, 10-C, $^3J = 10.0$ Hz), 129.5 (5-C/6-C/7-C), 129.2 (5-C/6-C/7-C), 128.8 (d, 15-C, $^3J = 10.2$ Hz), 128.2 (d, 13-C, $^1J = 58.3$ Hz), 127.7 (C^*), 120.4 (3-C), 82.7 (2-C), 80.9 (1-C).

*Signal 12-C wird von anderen Signalen überlagert, kann nicht eindeutig zugeordnet werden.

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 121 MHz, 300 K) δ (ppm) = 20.38 (m, vbr).

T_M : 57-60 °C

EI-MS m/z (%): 362 (100, $[\text{M-BH}_3]^+$).

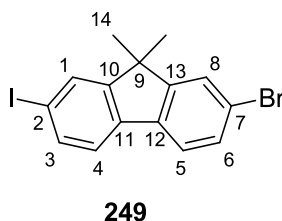
EI-HRMS ($\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{BP}$)	berechnet:	362.1219 $[\text{M-BH}_3]^+$		
	gefunden:	362.1215 $[\text{M-BH}_3]^+$		
EA ($\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{BP}$)	berechnet:	C 83.00	H 5.89	N 0.00
	gefunden:	C 80.08	H 6.03	N 0.000

6.11 Fluorenbasierte Monomere

6.11.1 2-Brom-7-iod-9,9-dimethylfluoren **249**

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[260] werden 10.00 g (27.0 mmol, 1.00 Äq) 2-Brom-7-iodfluoren **247**, 5.997 g (106.9 mmol, 3.97 Äq) KOH und 448 mg (2.70 mmol, 0.10 Äq) Kaliumiodid in 35 mL DMSO suspendiert. Methyljodid (9.548 g, 67.3 mmol, 2.50 Äq) wird tropfenweise innerhalb von 30 Minuten zugegeben. Die Reaktionsmischung wird für weitere 16 h gerührt, auf 350 mL Wasser gegossen und die wässrige Phase drei Mal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zwei Mal mit Brine gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und im Vakuum vom Lösemittel befreit. Der Rückstand wird auf Kieselgel immobilisiert und über eine kurze Kieselgelschicht mit PE eluiert. Es werden 9.879 g (24.8 mmol, 92 %) 2-Brom-7-iod-9,9-dimethylfluoren **249** als gelblicher Feststoff erhalten. Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.^[212]

(SA-409, SA-543)



R_F: 0.45 (PE)

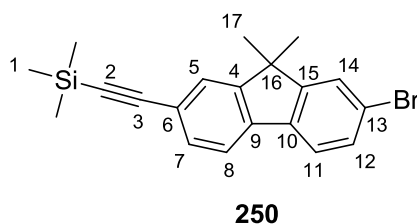
¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K) δ (ppm) = 7.760 (d, 1-H₁), 7.676 (dd, 3-H₁), 7.561 (d, 5-H₂), 7.543 (d, 8-H₁), 7.468 (dd, 6-H₁), 7.438 (d, 4-H₁), 1.471 (s, 14-H₆).

⁴J_{1,3} = 1.6 Hz, ³J_{3,4} = 8.0 Hz, ⁴J_{6,8} = 0.4 Hz.

6.11.2 2-(Trimethylsilylethynyl)-7-brom-9,9-dimethylfluoren 250

Gemäß AAV2 wird aus 9.011 g (22.6 mmol, 1.00 Äq) 2-Brom-7-iod-9,9-dimethylfluoren **249** das Produkt 2-(Trimethylsilylethynyl)-7-brom-9,9-dimethylfluoren **250** als gelbliches Öl, welches auskristallisiert, erhalten (8.336 g, 22.6 mmol, quant.). Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.^[213]

(SA-414, SA-551)



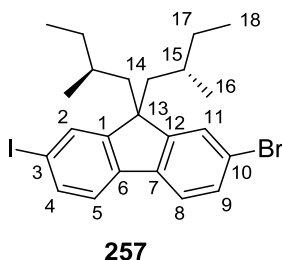
R_F: 0.40 (PE)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K) δ (ppm) = 7.608 (dd, 8-H₁), 7.57-7.51 (m, 5-H₁, 11-H₁, 14-H₁), 7.48-7.46 (m, 12-H₁), 7.45-7.44 (m, 7-H₁), 1.460 (s, 17-H₆), 0.276 (s, 1-H₉).

6.11.3 2-Brom-7-iod-9,9-bis((s)-methylbutyl)fluoren 257

Nach AAV4 wird aus 9.000 g (24.3 mmol, 1.00 Äq) 2-Brom-7-iodfluoren **247** und 10.99 g (72.8 mmol, 3.00 Äq) (s)-Methylbutylbromid **253** das Produkt 2-Brom-7-iod-9,9-bis((s)-methylbutyl)-fluoren **257** als gelber Feststoff erhalten (12.254 g, 24.0 mmol, 99 %).

(SA-422)



R_F: 0.59 (PE)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K) δ (ppm) = 7.715 (d, 2-H₁), 7.679 (dd, 4-H₁), 7.552 (d, 8-H₁), 7.500 (d, 11-H₁), 7.477 (dd, 9-H₁), 7.436 (d, 5-H₁), 2.073 (dd, 14-H₂), 1.831 (dd, 14'-H₂), 0.99-0.80 (m, 17-H₄), 0.629 (t, 15-H₂, 18-H₆), 0.284 (d, 16-H₆).

⁴J_{2,4} = 1.5 Hz, ³J_{4,5} = 8.0 Hz, ³J_{8,9} = 8.0 Hz, ⁴J_{9,11} = 1.4 Hz, ³J_{14',15} = 7.7 Hz.

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz, 300 K) δ (ppm) = 152.7 (1-C), 152.4 (12-C), 139.7 (6-C), 139.2 (7-C), 136.0 (4-C), 133.1 (2-C), 130.1 (9-C), 127.1 (11-C), 121.5 (5-C), 121.2 (8-C, 10-C), 92.4 (3-C), 55.1 (13-C), 47.72 (14-C), 47.67 (14'-C), 31.03 (17-C), 30.99 (17'-C), 30.6 (15-C), 20.95 (16-C), 20.94 (16'-C), 10.89 (18-C).

T_M: 75.5-76 °C

EI-MS m/z (%): 512 (88, [M(⁸¹Br)]⁺), 510 (87, [M(⁷⁹Br)]⁺), 385 (31, [M-I(⁸¹Br)]⁺), 383 (31, [M-I(⁷⁹Br)]⁺).

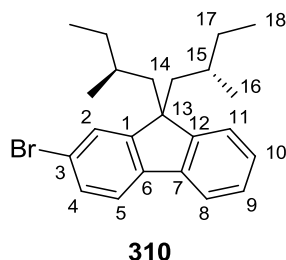
EA (C ₂₃ H ₂₈ BrI)	berechnet:	C 54.03	H 5.52	N 0.00
	gefunden:	C 54.43	H 5.59	N 0.00

ORD (c = 1.0, CHCl ₃):	$[\alpha]_{589}^{20} = +8.7$	$[\alpha]_{579}^{20} = +8.0$	$[\alpha]_{546}^{20} = +11.3$
	$[\alpha]_{436}^{20} = +21.7$	$[\alpha]_{405}^{20} = +28.6$	$[\alpha]_{365}^{20} = +45.8$

6.11.4 2-Brom-9,9-bis((s)-methylbutyl)fluoren 310

Nach AAV4 wird aus 8.000 g (32.6 mmol, 1.00 Äq) 2-Brom-fluoren **248** und 14.79 g (97.9 mmol, 3.00 Äq) (s)-Methylbutylbromid **253** das Produkt 2-Brom-9,9-bis((s)-methylbutyl)-fluoren **310** als gelbes Öl erhalten (12.500 g, 32.4 mmol, 99 %).

(SA-423)



310

R_F : 0.61 (PE)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K) δ (ppm) = 7.701 (d, 8- H_1), 7.591 (d, 5- H_1), 7.532 (d, 2- H_1), 7.484 (dd, 4- H_1), 7.40-7.32 (m, 9- H_1 , 10- H_1 , 11- H_1), 2.17-2.08 (m, 14- H_2), 1.92-1.82 (m, 14'- H_2), 1.01-0.80 (m, 17- H_4), 0.66-0.59 (m, 15- H_2 , 18- H_6), 0.282 (dd, 16- H_6).

$^4J_{2,4} = 1.8 \text{ Hz}$, $^3J_{4,5} = 8.0 \text{ Hz}$.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz, 300 K) δ (ppm) = 153.0 (1-C), 150.3 (12-C), 140.3 (6-C), 140.1 (7-C), 129.9 (4-C), 127.10, 127.06, 126.96 (2-C, 9-C, 10-C), 123.9 (11-C), 121.0 (5-C), 120.5 (3-C), 119.8 (8-C), 55.0 (13-C), 47.9 (14-C), 31.11 (17-C), 31.08 (17'-C), 30.5 (15-C), 20.99 (16-C), 20.86 (16'-C), 10.9 (18-C).

EI-MS m/z (%): 386 (47, $[\text{M}(^{81}\text{Br})]^+$), 384 (46, $[\text{M}(^{79}\text{Br})]^+$), 315 (53, $[\text{M-C}_5\text{H}_{11}(^{81}\text{Br})]^+$), 313 (53, $[\text{M-C}_5\text{H}_{11}(^{81}\text{Br})]^+$).

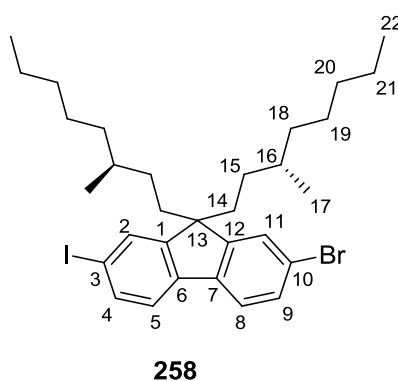
EA ($\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{Br}$)	berechnet:	C 71.69	H 7.58	N 0.00
	gefunden:	C 72.07	H 7.67	N 0.00

ORD ($c = 1.0$, CHCl_3):	$[\alpha]_{589}^{20} = +6.6$	$[\alpha]_{579}^{20} = +5.7$	$[\alpha]_{546}^{20} = +8.8$
	$[\alpha]_{436}^{20} = +17.0$	$[\alpha]_{405}^{20} = +22.4$	$[\alpha]_{365}^{20} = +35.7$

6.11.5 2-Brom-7-iod-9,9-bis((s)-3,7-dimethyloctyl)fluoren 258

Nach AAV4 wird aus 9.000 g (24.3 mmol, 1.00 Äq) 2-Brom-7-iodfluoren **247** und 16.10 g (72.8 mmol, 3.00 Äq) (s)-3,7-Dimethyloctylbromid **256** das Produkt 2-Brom-7-iod-9,9-bis((s)-3,7-dimethyloctyl)fluoren **258** als gelbes Öl erhalten (15.604 g, 24.0 mmol, 99 %). Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.^[261]

(SA-430)



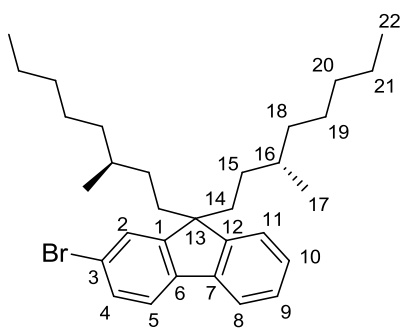
R_F: 0.63 (PE)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K) δ (ppm) = 7.662 (dd, 4-H₁), 7.649 (d, 2-H₁), 7.534 (d, 9-H₁), 7.458 (dd, 8-H₁), 7.442 (d, 11-H₁), 7.416 (d, 5-H₂), 2.01-1.84 (m, 14-H₄), 1.51-1.42 (m, 21-H₂), 1.20-0.89 (m, 16-H₂, 18-H₄, 19-H₄, 20-H₄), 0.834 (d, 22-H₁₂), 0.701 (d, 17-H₆), 0.62-0.39 (m, 15-H₄).

6.11.6 2-Brom-9,9-bis((s)-3,7-dimethyloctyl)fluoren 312

Nach AAV4 wird aus 8.000 g (32.6 mmol, 1.00 Äq) 2-Bromfluoren **248** und 21.66 g (97.9 mmol, 3.00 Äq) (s)-3,7-Dimethyloctylbromid **256** das Produkt 2-Brom-9,9-bis((s)-3,7-dimethyloctyl)fluoren **312** als gelbes Öl erhalten (17.075 g, 32.5 mmol, 99 %). Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.^[215]

(SA-431)



312

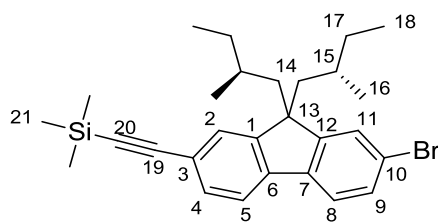
R_F : 0.66 (PE)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K) δ (ppm) = 7.69-7.65 (m, 8- H_1), 7.564 (d, 5- H_1), 7.468 (d, 2- H_1), 7.451 (dd, 4- H_1), 7.36-7.30 (m, 9- H_1 , 10- H_1 , 11- H_1), 2.02-1.86 (m, 14- H_4), 1.50-1.40 (m, 21- H_2), 1.21-0.85 (m, 16- H_2 , 18- H_4 , 19- H_4 , 20- H_4), 0.820 (d, 22- H_{12}), 0.690 (d, 17- H_6), 0.65-0.43 (m, 15- H_4).

6.11.7 2-(Trimethylsilylethynyl)-7-brom-9,9-bis((S)-methylbutyl)fluoren 259

Gemäß **AAV2** wird aus 10.620 g (20.8 mmol, 1.00 Äq) 2-Brom-7-iod-9,9-bis((S)-methylbutyl)fluoren **257** das Produkt 2-(Trimethylsilylethynyl)-7-brom-9,9-bis((S)-methylbutyl)fluoren **259** als gelbliches Öl (9.927 g, 20.6 mmol, 99 %) erhalten.

(SA-436)



259

R_F : 0.30 (PE)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K) δ (ppm) = 7.615 (d, 5- H_1), 7.556 (d, 8- H_1), 7.52-7.45 (m, 2- H_1 , 4- H_1 , 9- H_1 , 11- H_1), 2.12-2.05 (m, 14- H_2), 1.90-1.80 (m, 14- H_2), 1.00-0.78 (m, 17- H_4), 0.65-0.59 (m, 15- H_2 , 18- H_6), 0.306 (s, 21- H_9), 0.29-0.25 (m, 16- H_6).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz, 300 K) δ (ppm) = 153.3 (12-C), 150.2 (1-C), 140.4 (7-C), 139.4 (6-C), 131.3 (9-C), 130.0 (4-C), 127.11, 127.07 (2-C, 11-C), 121.5 (3-C), 121.3 (8-C), 121.1 (10-C), 119.5 (5-C), 105.9 (19-C), 94.0 (20-C), 54.9 (13-C), 47.90 (14-C), 47.70 (14'-C), 31.00 (17-C), 30.90 (17'-C), 30.50 (15-C), 20.8 (16-C), 20.6 (16'-C), 10.8 (18-C), 0.0 (21-C).

EI-MS m/z (%): 482 (96, [M(⁸¹Br)]⁺), 480 (90, [M(⁷⁹Br)]⁺).

EA (C₂₈H₃₇BrSi) berechnet: C 69.83 H 7.74 N 0.00

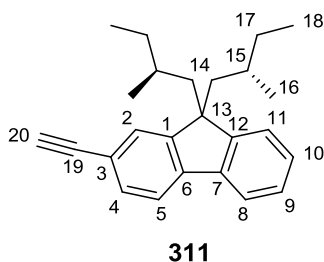
gefunden: C 69.91 H 8.05 N 0.00

ORD (c = 1.0, CHCl₃): $[\alpha]_{589}^{20} = +14.3$ $[\alpha]_{579}^{20} = +13.9$ $[\alpha]_{546}^{20} = +17.9$
 $[\alpha]_{436}^{20} = +40.5$ $[\alpha]_{405}^{20} = +55.7$

6.11.8 2-Ethynyl 9,9-bis((s)-methylbutyl)fluoren 311

Gemäß AAV2 wird aus 11.385 g (29.5 mmol, 1.00 Äq) 2-Brom-9,9-bis((s)-methylbutyl)fluoren 310 und anschließender Entschüttung mit Tetrabutylammoniumfluorid-Trihydrat das Produkt 2-Ethynyl-9,9-bis((s)-methylbutyl)fluoren 311 als gelbliches Öl (7.268 g, 22.0 mmol, 74 %) erhalten. Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.^[227]

(SA-437)



R_F: 0.25 (PE)

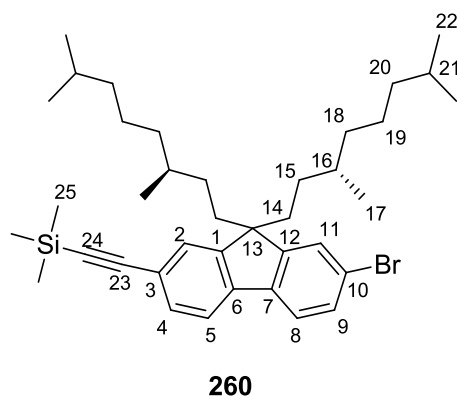
¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K) δ (ppm) = 7.72-7.69 (m, 8-H₁), 7.668 (dd, 5-H₁), 7.510 (s, 2-H₁), 7.500 (dd, 4-H₁), 7.40-7.30 (m, 9-H₁, 10-H₁, 11-H₁), 2.15-2.07 (m, 14-H₂), 1.90-1.82 (m, 14'-H₂), 1.00-0.74 (m, 17-H₄), 0.66-0.56 (m, 15-H₂, 18-H₆), 0.237 (dd, 16-H₆).

ORD (c = 1.0, CHCl₃): $[\alpha]_{589}^{20} = +12.0$ $[\alpha]_{579}^{20} = +11.3$ $[\alpha]_{546}^{20} = +15.4$
 $[\alpha]_{436}^{20} = +33.7$ $[\alpha]_{405}^{20} = +46.8$

6.11.9 2-(Trimethylsilylethynyl)-7-brom-9,9-bis((s)-3,7-dimethyloctyl)fluoren 260

Nach **AAV2** wird aus 11.63 g (17.9 mmol, 1.00 Äq) 2-Brom-7-iod-9,9-bis((s)-3,7-dimethyloctyl)fluoren **257** das Produkt 2-(Trimethylsilylethynyl)-7-brom-9,9-bis((s)-3,7-dimethyloctyl)fluoren **260** als gelber Feststoff erhalten (11.09 g, 17.8 mmol, 99 %) erhalten.

(SA-451)



R_F: 0.58 (PE)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K) δ (ppm) = 7.585 (d, 5-H₁), 7.525 (d, 8-H₁), 7.47-7.40 (m, 2-H₁, 4-H₁, 9-H₁, 11-H₁), 2.01-1.87 (m, 14-H₄), 1.50-1.41 (m, 21-H₂), 1.20-0.86 (m, 16-H₂, 18-H₄, 19-H₄, 20-H₄), 0.828 (d, 22-H₁₂), 0.696 (d, 17-H₆), 0.59-0.37 (m, 15-H₄), 0.287 (s, 25-H₉).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz, 300 K) δ (ppm) = 153.2 (12-C), 150.1 (1-C), 140.5 (7-C), 139.4 (6-C), 131.3 (9-C), 130.0 (4-C), 126.1 (2-C, 11-C), 121.8 (3-C), 121.5 (8-C), 121.3 (10-C), 119.5 (5-C), 106.0 (23-C), 94.1 (24-C), 55.2 (13-C), 39.1 (20-C), 37.5 (14-C), 36.5 (18-C), 36.4 (18'-C), 32.77 (16-C), 32.75 (16'-C), 30.26 (15-C), 30.21 (15'-C), 27.9 (21-C), 24.5 (19-C), 22.64 (22-C), 22.55 (22'-C), 19.45 (17-C), 19.38 (17'-C), 0.00 (25-C).

T_M: 47-51 °C

EI-MS m/z (%): 622 (100, [M(⁸¹Br)]⁺), 620, (89, [M(⁷⁹Br)]⁺), 341 (36, [C₁₈H₁₆(⁸¹Br)Si]), 339 (38, [C₁₈H₁₆(⁷⁹Br)Si]).

EA (C₃₈H₅₇BrSi)

berechnet:

C 73.40

H 9.24

N 0.00

gefunden:

C 73.58

H 9.29

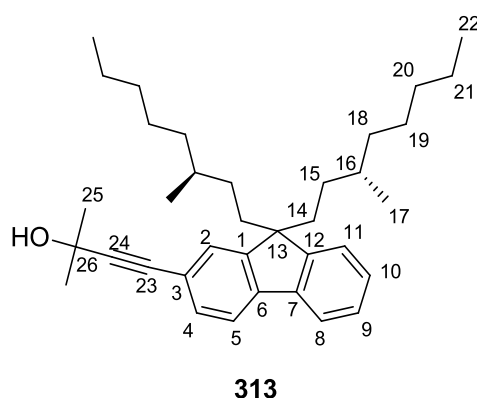
N 0.00

ORD (c = 1.0, CHCl₃): $[\alpha]_{589}^{20} = +1.8$ $[\alpha]_{579}^{20} = +0.9$ $[\alpha]_{546}^{20} = +2.9$ $[\alpha]_{436}^{20} = +2.3$ $[\alpha]_{405}^{20} = +0.5$

6.11.10 2-Ethynyl-9,9-bis((s)-3,7-dimethyloctyl)fluoren 314

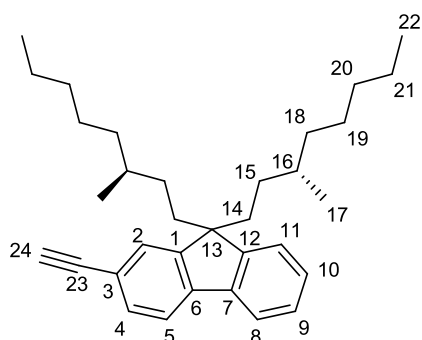
Nach abgewandelter AAV2 wird aus 7.568 g (14.4 mmol, 1.00 Äq) 2-Brom-9,9-bis((s)-3,7-dimethyloctyl)fluoren **312** und 2-Methyl-3-butin-2-ol (3.633 g, 43.2 mmol, 3.00 Äq) als Acetylenkomponente das Produkt 2-(Methyl-3-butin-2-ol)-9,9-bis((s)-3,7-dimethyloctyl)fluoren **313** als gelbliches Öl erhalten (7.472 g, 14.1 mmol, 98 %) erhalten.

(SA-452)

R_F: 0.54 (PE/EE = 5:1)

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[262] werden 6.873 g (13.0 mmol, 1.00 Äq) 2-(Methyl-3-butin-2-ol)-9,9-bis((s)-3,7-dimethyloctyl)fluoren **313** in Toluol gelöst, mit 3.646 g (65.0 mmol, 5.00 Äq) KOH versetzt und die Reaktionsmischung für 2 h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen wird der Überstand abdekantiert, im Vakuum vom Lösemittel befreit und mittels Säulenchromatographie über Kieselgel aufgereinigt (PE). Es werden 5.189 g (11.0 mmol, 85 %) 2-Ethynyl-9,9-bis((s)-3,7-dimethyloctyl)fluoren **314** als gelbliches Öl erhalten. Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.^[227]

(SA-476)



314

R_F : 0.83 (PE/EE = 5:1)

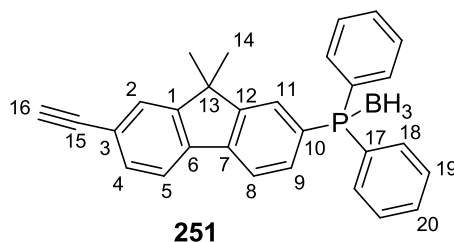
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K) δ (ppm) = 7.72-7.67 (m, 8- H_1), 7.652 (dd, 5- H_1), 7.484 (dd, 4- H_1), 7.465 (s, 2- H_1), 7.38-7.30 (m, 9- H_1 , 10- H_1 , 11- H_1), 3.136 (s, 24- H_1), 2.15-1.88 (m, 14- H_4), 1.49-1.40 (m, 21- H_2), 1.16-0.85 (m, 16- H_2 , 18- H_4 , 19- H_4 , 20- H_4), 0.821 (d, 22- H_{12}), 0.680 (d, 17- H_6), 0.63-0.38 (m, 15- H_4).

ORD ($c = 1.0$, CHCl_3): $[\alpha]_{589}^{20} = +4.7$ $[\alpha]_{579}^{20} = +3.4$ $[\alpha]_{546}^{20} = +5.8$
 $[\alpha]_{436}^{20} = +8.1$ $[\alpha]_{405}^{20} = +8.4$

6.11.11 2-Ethynyl-7-diphenylphosphino-9,9-dimethylfluoren-Boran-Komplex 251

Nach **AAV3** wird aus 3.500 g (9.48 mmol, 1.00 Äq) 2-(Trimethylsilylethynyl)-7-brom-9,9-dimethylfluoren **250**, 2.763 g (9.48 mmol, 1.00 Äq) $n\text{-BuLi}$, 2.091 g (9.48 mmol, 1.00 Äq) Diphenylphosphanchlorid, 9.48 mL (9.48 mmol, 1.00 Äq) Boran-THF 1 M und 5.979 g (19.0 mmol, 2.00 Äq) Tetrabutylammoniumfluorid-Trihydrat nach wässriger Aufarbeitung und Säulenchromatographie (PE/EE 9:1) das Produkt erhalten. 2.700 g (6.49 mmol, 68 %) 2-Ethynyl-7-diphenylphosphino-9,9-dimethylfluoren-Boran-Komplex **251** werden als farbloser Schaum erhalten.

(SA-474)



251

R_F: 0.43 (PE/EE = 5:1)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K) δ (ppm) = 7.76-7.42 (m, 2-H₁, 4-H₁, 5-H₁, 8-H₁, 9-H₁, 11-H₁, 18-H₄, 19-H₄, 20-H₂), 3.159 (s, 16-H₁), 1.455 (s, 14-H₆), 1.82-0.80 (m, vbr, BH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz, 300 K) δ (ppm) = 154.3 (d, 12-C, ³J = 11.0 Hz), 154.1 (1-C), 141.6 (d, 7-C, ⁴J = 2.2 Hz), 138.6 (6-C), 133.2 (d, 18-C, ²J = 9.6 Hz), 132.5 (d, 9-C, ²J = 9.2 Hz), 131.4 (4-C), 131.3 (d, 20-C, ⁴J = 2.1 Hz), 129.6 (d, 17-C, ¹J = 57.9 Hz), 128.8 (d, 19-C, ³J = 10.3 Hz), 128.1 (d, 10-C, ¹J = 58.2 Hz), 127.5 (d, 11-C, ²J = 11.5 Hz), 126.6 (2-C), 121.8 (3-C), 120.6 (5-C), 120.5 (d, 8-C, ³J = 10.9 Hz), 84.1 (15-C), 77.8 (16-C), 47.2 (13-C), 26.8 (14-C).

³¹P-NMR (CDCl₃, 121 MHz, 300 K) δ (ppm) = 21.35 (m, vbr).

T_M: 148-150.5 °C

EI-MS m/z (%): 402 (100, [M-BH₃]⁺), 325 (5, [M-BH₃-C₆H₅]⁺).

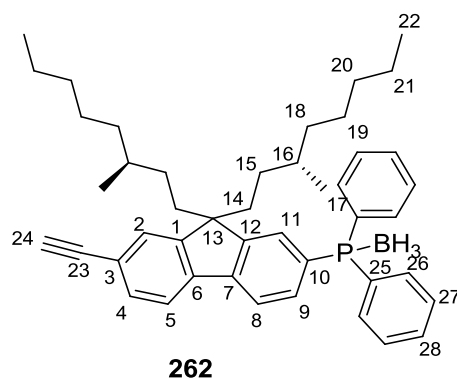
EI-HRMS (C ₂₉ H ₂₆ BP)	berechnet:	402.1532 [M-BH ₃] ⁺		
	gefunden:	402.1532 [M-BH ₃] ⁺		

EA (C ₂₉ H ₂₆ BP)	berechnet:	C 83.67	H 6.30	N 0.00
	gefunden:	C 82.50	H 6.14	N 0.00

6.11.12 2-Ethynyl-7-diphenylphosphino-9,9-bis((s)-3,7-dimethyloctyl)fluoren-Boran-Komplex **262**

Nach **AAV3** wird aus 6.000 g (9.65 mmol, 1.00 Äq) 2-(Trimethylsilylethynyl)-7-brom-9,9-bis((s)-3,7-dimethyloctyl)fluoren **260**, 2.813 g (9.65 mmol, 1.00 Äq) *n*-BuLi, 2.129 g (9.65 mmol, 1.00 Äq) Diphenylphosphanchlorid, 9.65 mL (9.65 mmol, 1.00 Äq) Boran-THF 1 M und 6.088 g (19.3 mmol, 2.00 Äq) Tetrabutylammoniumfluorid-Trihydrat nach wässriger Aufarbeitung und Säulenchromatographie (PE/EE 9:1) das Produkt erhalten. 3.935 g (5.88 mmol, 61 %) 2-Ethynyl-7-diphenylphosphino-9,9-bis((s)-3,7-dimethyloctyl)-Boran-Komplex **262** werden als gelbes Öl erhalten.

(SA-475)



R_F : 0.52 (PE/EE = 10:1)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K) δ (ppm) = 7.80-7.41 (m, 2-H₁, 4-H₁, 5-H₁, 8-H₁, 9-H₁, 11-H₁, 26-H₄, 27-H₄, 28-H₂), 3.173 (24-H₁),

1.99-1.84 (m, 14-H₄), 1.50-1.40 (m, 21-H₂), 1.17-0.89 (m, 16-H₂, 18-H₄, 19-H₄, 20-H₄), 0.829 (d, 22-H₁₂), 0.654 (d, 17-H₆), 0.57-0.30 (m, 15-H₄).

*Signale BH_3 werden von den alkylischen Signalen überlagert.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz, 300 K) δ (ppm) = 151.2 (m, 1-C, 12-C), 143.5 (d, 7-C, $^4J = 2.1$ Hz), 140.5 (6-C), 133.1 (d, 26-C, $^2J = 9.6$ Hz), 132.4 (d, 9-C, $^2J = 10.9$ Hz), 131.3 (4-C), 131.2 (d, 28-C, $^4J = 2.3$ Hz), 129.7 (d, 25-C, $^1J = 58.5$ Hz), 128.7 (d, 27-C, $^3J = 10.3$ Hz), 127.8 (d, 11-C, $^2J = 11.0$ Hz), 127.6 (d, 10-C, $^1J = 57.5$ Hz), 126.5 (2-C), 121.7 (3-C), 120.4 (4-C), 120.3 (d, 8-C, $^3J = 11.2$ Hz), 84.3 (23-C), 77.5 (24-C), 55.2 (13-C), 39.2 (20-C), 37.4 (14-C), 36.6 (18-C), 36.5 (18'-C), 32.80 (16-C), 32.78 (16'-C), 30.82 (15-C), 30.63 (15'-C), 27.9 (21-C), 24.8 (19-C), 22.69 (22-C), 22.57 (22'-C), 19.52 (17-C), 19.36 (17'-C).

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 121 MHz, 300 K) δ (ppm) = 21.44 (m, vbr).

EI-MS m/z (%): 654 (100, $[\text{M-BH}_3]^+$), 527 (72, $[\text{C}_{38}\text{H}_{40}\text{P}]^+$).

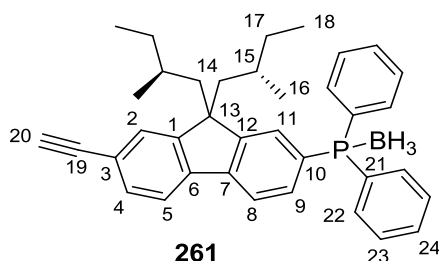
EI-HRMS ($\text{C}_{47}\text{H}_{62}\text{BP}$)	berechnet:	654.4349 $[\text{M-BH}_3]^+$		
	gefunden:	654.4338 $[\text{M-BH}_3]^+$		
EA ($\text{C}_{40}\text{H}_{47}\text{BNO}_3\text{P}$)	berechnet:	C 84.41	H 9.34	N 0.00
	gefunden:	C 81.66	H 9.12	N 0.00

ORD (c = 1.0, CHCl₃): $[\alpha]_{589}^{20} = +7.7$ $[\alpha]_{579}^{20} = +2.4$ $[\alpha]_{546}^{20} = +3.4$
 $[\alpha]_{436}^{20} = +4.0$

6.11.13 2-Ethynyl-7-diphenylphosphino-9,9-bis((s)-2-methylbutyl)fluoren-Boran-Komplex **261**

Nach **AAV3** wird aus 4.898 g (10.2 mmol, 1.00 Äq) 2-(Trimethylsilylethynyl)-7-brom-9,9-bis((s)-methylbutyl)fluoren **259**, 2.965 g (10.2 mmol, 1.00 Äq) *n*-BuLi, 2.244 g (10.2 mmol, 1.00 Äq) Diphenylphosphanchlorid, 10.2 mL (10.2 mmol, 1.00 Äq) Boran-THF 1 M und 6.418 g (20.3 mmol, 2.00 Äq) Tetrabutylammoniumfluorid-Trihydrat nach wässriger Aufarbeitung und Säulenchromatographie (PE/EE 9:1) das Produkt erhalten. 2.215 g (4.19 mmol, 41 %) 2-Ethynyl-7-diphenylphosphino-9,9-bis((s)-2-methylbutyl)-Boran-Komplex **261** werden als farbloses kristallines Pulver erhalten.

(SA-479)



R_F: 0.41 (PE/EE = 10:1)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K) δ (ppm) = 7.76-7.40 (m, 2-H₁, 4-H₁, 5-H₁, 8-H₁, 9-H₁, 11-H₁, 22-H₄, 23-H₄, 24-H₂), 3.146 (s, 20-H₁), 2.07-1.99 (m, 14-H₂), 1.83-1.73 (m, 14'-H₂), 0.93-0.72 (m, 17-H₄), 0.60-0.48 (m, 15-H₂, 18-H₆), 0.25-0.18 (m, 16-H₆).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz, 300 K) δ (ppm) = 151.3 (d, 12-C, ³J = 10.4 Hz), 151.2 (1-C), 143.5 (d, 7-C, ⁴J = 2.0 Hz), 140.6 (6-C), 133.1 (d, 22-C, ²J = 9.6 Hz), 132.2 (d, 9-C, ²J = 10.9 Hz), 131.3 (d, 9-C, ²J = 9.8 Hz), 131.2 (4-C), 129.5 (d, 21-C, ¹J = 58.3 Hz), 128.78 (d, 11-C, ²J = 9.4 Hz), 128.74 (d, 23-C, ³J = 10.2 Hz), 127.5 (2-C), 127.4 (d, 10-C, ¹J = 57.9 Hz), 121.3 (3-C), 120.4 (5-C), 120.3 (d, 8-C, ³J = 11.0 Hz), 84.3 (19-C), 77.6 (20-C), 55.0 (13-C), 47.59 (14-C), 47.55 (14'-C), 31.15 (17-C), 31.11 (17'-C), 30.60 (15-C), 30.54 (15'-C), 21.16 (16-C), 20.97 (16'-C), 11.08 (18-C), 11.91 (18'-C).

³¹P-NMR (CDCl₃, 121 MHz, 300 K) δ (ppm) = 21.54 (m, vbr).

T_M: 122-124 °C

EI-MS m/z (%): 514 (100, [M-BH₃]⁺), 387 (38, [C₂₈H₂₀P]⁺).

EI-HRMS (C₃₇H₄₂BP) berechnet: 514.2784 [M-BH₃]⁺

gefunden: 513.2785 [M-BH₃]⁺

EA (C₃₇H₄₂BP) berechnet: C 84.08 H 8.01 N 0.00

gefunden: C 83.74 H 7.86 N 0.00

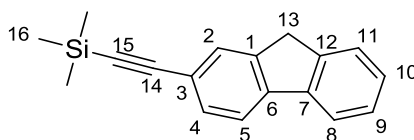
ORD (c = 1.0, CHCl₃): [α]₅₈₉²⁰ = +6.9 [α]₅₇₉²⁰ = +6.1 [α]₅₄₆²⁰ = +9.3

[α]₄₃₆²⁰ = +22.7 [α]₄₀₅²⁰ = +34.5

6.11.14 2-(Trimethylsilylethynyl)-fluoren 267

Gemäß AAV2 wird aus 8.667 g (35.4 mmol, 1.00 Äq) 2-Bromfluoren **248** das Produkt 2-(Trimethylsilylethynyl)fluoren **267** als gelblicher kristalliner Feststoff (8.548 g, 32.6 mmol, 92 %) erhalten. Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.^[216]

(SA-461)



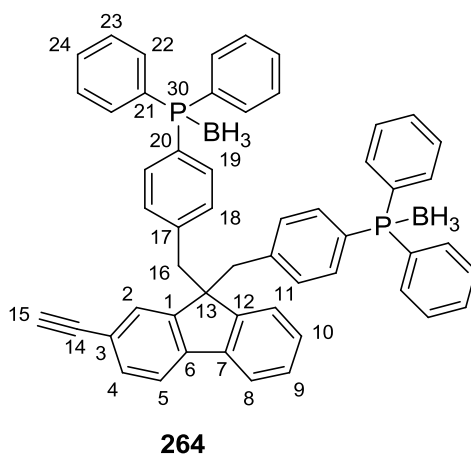
267

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K) δ (ppm) = 7.556 (d, 8-H₁), 7.493 (d, 5-H₁), 7.445 (s, 2-H₁), 7.331 (d, 11-H₁), 7.287 (d, 4-H₁), 7.20-7.14 (m), 7.13-7.07 (m, 9-H₁, 10-H₁), 3.663 (s, 13-H₂), 0.066 (s, 16-H₉).

6.11.15 2-Ethynyl-9,9-bis(4-diphenylphosphinobenzyl)fluoren-Boran-Komplex **264**

Nach **AAV4** werden 1.349 g (5.1 mmol, 1.00 Äq) 2-(Trimethylsilylethynyl)fluoren **267** und 3.983 g (10.8 mmol, 2.10 Äq) 4-Diphenylphosphinobenzylbromid-Boran-Komplex **181** zur Reaktion gebracht, die Reaktionsmischung mit DCM verdünnt und mit Wasser und Brine gewaschen. Die organische Phase wird über MgSO_4 getrocknet und im Vakuum vom Lösemittel befreit. Der Rückstand wird auf Kieselgel immobilisiert und über eine kurze Kieselgelschicht mit DCM eluiert. Das Eluat wird im Vakuum vom Lösemittel befreit und der Rückstand für 20 Minuten in EE zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen wird der Feststoff abfiltriert. Es werden 3.590 g (4.68 mmol, 91 %) 2-Ethynyl-9,9-bis(4-diphenylphosphinobenzyl)fluoren-Boran-Komplex **264** als farbloser Feststoff erhalten.

(SA-504)



R_F : 0.50 (PE/EE = 2:1)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz, 300 K) δ (ppm) = 7.537 (s, 2- H_1), 7.47-7.22 (m, 4- H_1 , 5- H_1 , 8- H_1 , 9- H_1 , 10- H_1 , 11- H_1 , 19- H_4 , 22- H_8 , 23- H_8 , 24- H_4), 6.661 (dd, 18- H_4), 3.442 (s, 16- H_4), 3.131 (s, 15- H_1), 1.52-0.85 (m, vbr, BH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz, 300 K) δ (ppm) = 147.7, 147.5 (1-C, 12-C), 141.7 (6-C), 140.16 (7-C), 140.14 (d, 17-C, $^4J = 1.8$ Hz), 133.0 (d, 22-C, $^2J = 9.7$ Hz), 132.1 (d, 19-C, $^2J = 9.9$ Hz), 131.7 (4-C), 131.0 (d, 24-C, $^4J = 1.7$ Hz), 130.2 (d, 18-C, $^3J = 10.6$ Hz), 129.4 (d, 21-C, $^1J = 58.1$ Hz), 128.6 (d, 23-C, $^3J = 10.2$ Hz), 127.9 (9-C/10-C/11-C), 127.7 (9-C/10-C/11-C), 127.3 (2-C), 126.2 (d, 20-C, $^1J = 58.7$ Hz), 124.4 (9-C/10-C/11-C), 120.05 (5-C/8-C), 119.99 (3-C), 119.5 (5-C/8-C), 84.2 (14-C), 77.4 (15-C), 56.7 (13-C), 45.4 (16-C).

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 202 MHz, 300 K) δ (ppm) = 21.01 (m, vbr).

T_M : 215-221 °C

EI-MS m/z (%): 766 (11, $[M]^+$). 275 (100, $[C_{19}H_{16}P]^+$).

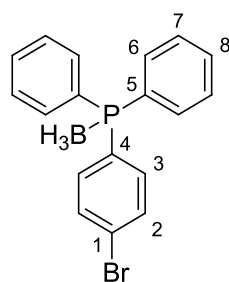
EA ($C_{53}H_{46}B_2P_2$)	berechnet:	C	83.05	H	6.05	N	0.00
	gefunden:	C	80.78	H	5.66	N	0.00

6.11.16 4-Diphenylphosphinobrombenzol-Boran-Komplex **201**

Nach **AAV3** werden aus 11.80 g (50.0 mmol, 1.00 Äq) 1,4-Dibrombenzol **200**, 14.56 g (50.0 mmol, 1.00 Äq) *n*-BuLi, 11.03 g (50.0 mmol, 1.00 Äq) Diphenylphosphanchlorid und 75.0 mL (75.0 mmol, 1.50 Äq) Boran-THF 1 M nach Säulenchromatographie (PE/EE 10:1) 13.03 g (36.7 mmol, 73%) 4-Diphenylphosphinobrombenzol-Boran-Komplex **201** erhalten.

Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.^[54]

(SA-282)



201

R_F : 0.53 (PE/EE = 10:1)

1H -NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 300 K) δ (ppm) = 7.51-7.33 (m, 2- H_2 , 3- H_2 , 6- H_4 , 7- H_4 , 8- H_2), 1.50-0.82 (m, vbr, BH_3).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 125 MHz, 300 K) δ (ppm) = 134.7 (d, 3-C, 2J = 10.5 Hz), 133.1 (d, 6-C, 2J = 9.7 Hz), 132.1 (d, 2-C, 3J = 10.4 Hz), 131.5 (d, 8-C, 4J = 1.7 Hz), 128.9 (d, 7-C, 3J = 10.1 Hz), 128.6 (d, C-4/5, 1J = 53.5 Hz) 128.5 (d, C-4/5, *), 126.5 (d, 1-C, 4J = 2.1 Hz).

*Signal 4-C/5-C wird von anderen Signalen überlagert, kann nicht eindeutig zugeordnet werden.

^{31}P -NMR (CDCl_3 , 202 MHz, 300 K) δ (ppm) = 22.06 (m, vbr).

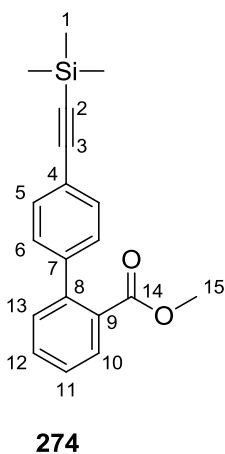
T_{M} : 130-133.5 °C

EI-HRMS ($\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{BBrP}$)	berechnet:	340.0011 $[\text{M}-\text{BH}_3]^+$		
	gefunden:	340.0017 $[\text{M}-\text{BH}_3]^+$		
EA ($\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{BBrP}$)	berechnet:	C 60.90	H 4.83	N 0.00
	gefunden:	C 61.04	H 4.84	N 0.00

6.11.17 4-(Trimethylsilylethynyl)-2'-methylcarboxylat-biphenyl **274**

Nach **AAV5** wird aus 17.282 g (68.3 mmol, 1.05 Äq) 4-Trimethylsilylacetylenbrombenzol **204** und 17.03 g (71.5 mmol, 1.00 Äq) 2-Iodbenzoesäuremethylester **272** das Produkt 4-(Trimethylsilylethynyl)-2'-methylcarboxylat-biphenyl **274** als gelblicher Feststoff erhalten (15.246 g, 49.3 mmol, 76 %).

(SA-500)



R_{F} : 0.55 (PE/EE = 10:1)

^1H -NMR (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K) δ (ppm) = 7.780 (dd, 10- H_1), 7.49-7.42 (m, 5- H_2 , 12- H_2), 7.352 (dt, 11- H_1), 7.282 (dd, 13- H_2), 7.192 (d, 6- H_2), 3.570 (s, 15- H_3), 0.217 (1- H_9).

$^3J_{5,6} = 7.9$ Hz. $^3J_{10,11} = 7.6$ Hz.

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz, 300 K) δ (ppm) = 168.9 (14-C), 141.72 (8-C), 141.60 (7-C), 131.7 (5-C), 131.3 (12-C), 130.8 (9-C), 130.5 (13-C), 130.0 (10-C), 128.2 (6-C), 127.5 (11-C), 122.1 (4-C), 105.0 (), 94.7 (), 52.0 (), 0.00 ().

T_M: 97.5-99 °C

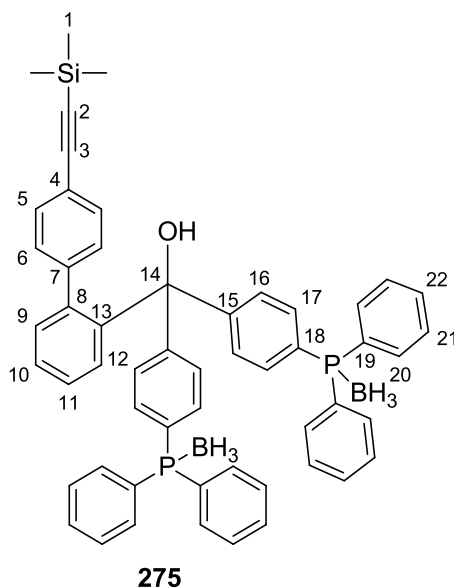
EI-MS m/z (%): 308 (65, [M]⁺), 293 (100, [M-CH₃)⁺).

EA (C ₁₉ H ₂₀ O ₂ Si)	berechnet:	C 73.98	H 6.54	N 0.00
	gefunden:	C 73.40	H 6.36	N 0.00

6.11.18 4-(Trimethylsilylethynyl)-2'-(bis(4-(diphenylphosphino)phenyl)methanol-biphenyl-Borane-Komplex 275

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[54] wird in einem ausgeheizten Schlenkkolben 10.13 g (28.5 mmol, 2.20 Äq) 4-Diphenylphosphinobrombenzol-Boran-Komplex **201** in 200 mL THF_{abs} gelöst. Die Lösung wird auf -78 °C gekühlt und 8.318 g (28.5 mmol, 2.20 Äq) *n*-BuLi werden langsam zugetropft. Die Lithiierung wird noch 60 Minuten bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird eine Lösung aus 45 mL THF_{abs} und 4.000 g (13.0 mmol, 1.00 Äq) 4-(Trimethylsilylethynyl)-2'-methylcarboxylat-biphenyl **274** zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für 16 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mit Et₂O verdünnt, mit ges. NH₄Cl und Brine gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und im Vakuum vom Lösemittel befreit. Der Rückstand wird mittels Säulenchromatographie aufgereinigt (PE/EE 3:1). Es werden 6.975 g (8.42 mmol, 65%) 4-(Trimethylsilylethynyl)-2'-(bis(4-(diphenylphosphino)phenyl)methanol-biphenyl-Borane-Komplex **275** als farbloser Schaum erhalten.

(SA-505)



R_F : 0.46 (PE/EE = 5:1)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz, 300 K) δ (ppm) = 7.45-7.40 (m), 7.34-7.26 (m), 7.142 (dt, 9- H_1 /12- H_1), 7.09-7.04 (m), 6.902 (dd, 9- H_1 /12- H_1), 6.61-6.58 (m, 5- H_2 , 6- H_2 , 10- H_1 , 11- H_1 , 16- H_4 , 17- H_4 , 20- H_8 , 21- H_8 , 22- H_4), 2.805 (s, br, OH), 1.52-0.81 (m, vbr, BH_3), 0.121 (s, 1- H_9).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz, 300 K) δ (ppm) = 149.7 (d, 15-C, $^4J = 1.9$ Hz), 143.8 (13-C), 141.9 (7-C/8-C), 140.5 (7-C/8-C), 133.2 (d, 20-C, $^2J = 9.8$ Hz), 132.9 (d, 17-C, $^2J = 10.0$ Hz), 132.6 (11-C/12-C), 131.5 (5-C), 131.3 (11-C/12-C), 129.7 (), 129.6 (6-C), 129.3 (d, 22-C, $^4J = 1.8$ Hz), 128.9 (d, 21-C, $^3J = 10.2$ Hz), 128.3 (16-C, $^3J = 10.6$ Hz), 127.7 (9-C/10-C, $^4J = 1.8$ Hz), 127.2 (9-C/10-C), 122.3 (4-C), 104.5 (3-C), 95.4 (2-C), 83.0 (14-C), 0.00 (1-C).

*Signal 18-C, 19-C werden von anderen Signalen überlagert, können nicht eindeutig zugeordnet werden.

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 202 MHz, 300 K) δ (ppm) = 21.41 (m, vbr).

T_M : 208-211 °C

EI-MS m/z (%): 802 (59, $[\text{M-B}_2\text{H}_4]^+$).

APCI-HRMS ($\text{C}_{54}\text{H}_{52}\text{B}_2\text{OP}_2\text{Si}$) berechnet: 801.2866 $[\text{M-B}_2\text{H}_5]^+$

gefunden: 801.2868 $[\text{M-B}_2\text{H}_5]^+$

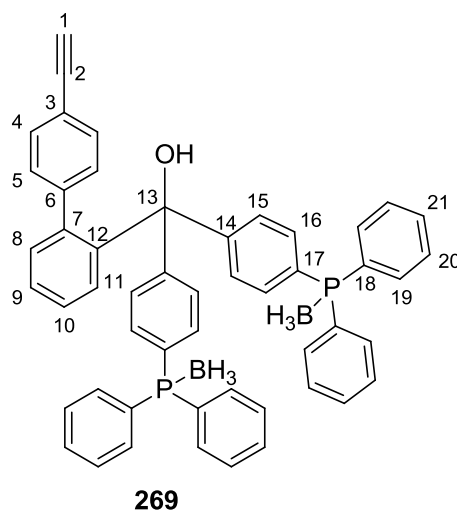
EA ($\text{C}_{54}\text{H}_{52}\text{B}_2\text{OP}_2\text{Si}$) berechnet: C 78.27 H 6.33 N 0.00

gefunden: C 77.64 H 6.18 N 0.00

6.11.19 4-(Ethinyl)-2'-(bis(4-(diphenylphosphino)phenyl)methanol-biphenyl-Borane-Komplex 269

Es werden 1.030 g (1.24 mmol, 1.00 Äq) 4-(Trimethylsilylethynyl)-2'-(bis(4-(diphenylphosphino)phenyl)methanol-biphenyl-Borane-Komplex **275** in 20 mL THF_{abs} gelöst und mit 784 mg (2.49 mmol, 2.00 Äq) Tetrabutylammoniumfluorid-Trihydrat versetzt. Nach 1 h wird das Reaktionsgemisch mit Et₂O verdünnt und mit ges. NH₄Cl und Brine gewaschen. Die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet und im Vakuum vom Lösemittel befreit. Der Rückstand wird mittels Säulenchromatographie über Kieselgel aufgereinigt (PE/EE 5:1). Es werden 759 mg (1.00 mmol, 81 %) 4-(Ethinyl)-2'-(bis(4-(diphenylphosphino)phenyl)methanol-biphenyl-Borane-Komplex **269** als farbloser Schaum erhalten.

(SA-523)



R_F: 0.56 (PE/EE = 5:1)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K) δ (ppm) = 7.50-7.07 (m), 6.953 (dd), 6.68-6.62 (m, 4-H₂, 5-H₂, 8-H₁, 9-H₁, 10-H₁, 11-H₁, 15-H₄, 16-H₄, 19-H₈, 20-H₈, 21-H₄), 3.00 (s, 1-H₁), 2.832 (s, br, OH), 1.71-0.70 (m, vbr, BH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz, 300 K) δ (ppm) = 149.6 (d, 14-C, ⁴J = 2.3 Hz), 143.7 (12-C), 142.2 (6-C/7-C), 140.4 (6-C/7-C), 133.2 (d, 19-C, ²J = 9.6 Hz), 132.8 (d, 16-C, ²J = 9.8 Hz), 132.5 (10-C/11-C), 131.5 (4-C), 131.4 (d, 21-C, ⁴J = 1.7 Hz), 131.4 (10-C/11-C), 129.6 (5-C), 129.0 (d, 18-C, ¹J = 58.4 Hz), 128.9 (d, 20-C, ³J = 10.2 Hz), 128.3 (15-C, ³J = 10.6 Hz), 127.7 (8-C/9-C), 127.2 (8-C/9-C), 121.3 (3-C), 83.1 (2-C), 82.9 (13-C), 78.2 (1-C).

*Signal 17-C wird von anderen Signalen überlagert, kann nicht eindeutig zugeordnet werden.

³¹P-NMR (CDCl₃, 121 MHz, 300 K) δ (ppm) = 20.17 (m, vbr).

T_M: Zersetzung > 210 °C

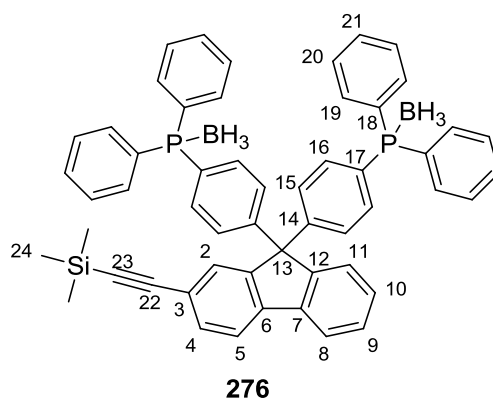
Keine Fragmente im EI-MS eindeutig zuzuordnen.

EA (C ₅₁ H ₄₄ B ₂ OP ₂)	berechnet:	C 80.97	H 5.86	N 0.00
	gefunden:	C 79.70	H 5.82	N 0.00

6.11.20 2-Ethynyl-9,9-bis(4-diphenylphosphinophenyl)fluoren-Boran-Komplex 265

In Anlehnung an die Literatur^[218] werden 4.000 g (4.83 mmol, 1.00 Äq) 4-(Trimethylsilylethynyl)-2'-(bis(4-(diphenylphosphino)phenyl)methanol-biphenyl-Borane-Komplex **275** in 50 mL DCM_{abs} gelöst und mit 593 µL (4.83 mmol, 1.00 Äq) Bortrifluorid-Etherat versetzt. Nach 2 h wird das Reaktionsgemisch mit ges. NH₄Cl versetzt und die Phasen getrennt. Die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet und im Vakuum vom Lösemittel befreit. Der Rückstand wird mittels Säulenchromatographie über Kieselgel aufgereinigt (PE/EE 7:1). Es werden 1.750 g (2.16 mmol, 45 %) 2-(Trimethylsilylethynyl)-9,9-bis(4-diphenylphosphinophenyl)fluoren-Boran-Komplex **276** als farbloser Feststoff erhalten.

(SA-524)



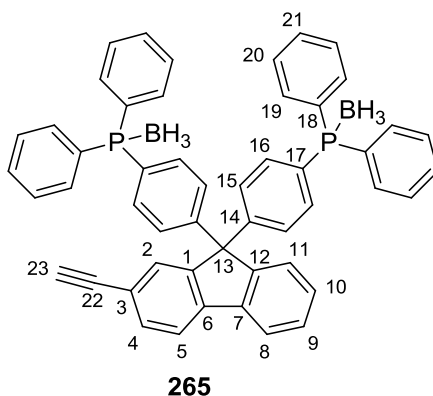
R_F : 0.36 (PE/EE = 5:1)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K) δ (ppm) = 7.51-6.60 (m, 2-H₁, 4-H₁, 5-H₁, 8-H₁, 9-H₁, 10-H₁, 11-H₁, 15-H₄, 16-H₄, 19-H₈, 20-H₈, 21-H₈), 1.77-0.75 (m, vbr, BH₃) 0.201 (24-H₉).

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 121 MHz, 300 K) δ (ppm) = 19.89 (m, vbr).

1.700 g (2.10 mmol, 1.00 Äq) 2-(Trimethylsilylethynyl)-9,9-bis(4-diphenylphosphinophenyl)-fluorene-Boran-Komplex **276** werden in 30 mL THF_{abs} gelöst und mit 1.323 g (4.19 mmol, 2.00 Äq) Tetrabutylammoniumfluorid-Trihydrat versetzt. Nach 1 h wird das Reaktionsgemisch mit ges. NH₄Cl versetzt und die Phasen getrennt. Die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet und im Vakuum vom Lösemittel befreit. Der Rückstand wird mittels Säulenchromatographie über Kieselgel aufgereinigt (PE/EE 5:1). Es werden 200 mg (0.27 mmol, 13 %) 2-Ethynyl-9,9-bis(4-diphenylphosphinophenyl)fluorene-Boran-Komplex **265** als farbloser Feststoff erhalten.

(SA-621)



R_F : 0.20 (PE/EE = 5:1)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K) δ (ppm) = 7.46-6.82 (m, 2-H₁, 4-H₁, 5-H₁, 8-H₁, 9-H₁, 10-H₁, 11-H₁, 15-H₄, 16-H₄, 19-H₈, 20-H₈, 21-H₈), 2.925 (23-H₁), 1.77-0.57 (m, vbr, BH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz, 300 K) δ (ppm) = 146.52, 146.50 (1-C, 12-C), 141.7 (6-C), 139.8 (7-C), 133.3-133.0 (m, 16-C, 19-C), 131.8 (4-C), 131.2 (d, 21-C, ⁴J = 1.7 Hz), 130.1 (2-C/11-C), 129.9 (2-C/11-C), 129.8 (d, 15-C, ³J = 10.4 Hz), 129.5 (d, 14-C, ⁴J = 2.1 Hz), 129.2 (5-C/8-C/9-C/10-C), 128.8 (d, 20-C, ³J = 10.0 Hz), 128.0 (5-C/8-C/9-C/10-C), 127.2 (d, 17-C/18-C, ¹J = 58.0 Hz), 126.9 (5-C/8-C/9-C/10-C), 121.0 (3-C), 83.3 (22-C), 77.8 (23-C), 53.0 (13-C).

*Signal 17-C/18-C wird von anderen Signalen überlagert, kann nicht eindeutig zugeordnet werden.

³¹P-NMR (CDCl₃, 121 MHz, 300 K) δ (ppm) = 20.05 (m, vbr).

T_M: 218-220 °C

Keine Fragmente im EI-MS eindeutig zuzuordnen.

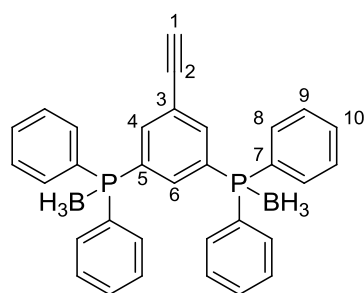
EA (C ₅₁ H ₄₂ B ₂ P ₂)	berechnet:	C 82.95	H 5.73	N 0.00
	gefunden:	C 81.17	H 6.24	N 0.00

6.12 Sterisch anspruchsvollere Derivate

6.12.1 3,5-Bis(diphenylphosphino)-phenylacetylen-Boran-Komplex 309

Nach **AAV3** werden aus 4.000 g (12.0 mmol, 1.00 Äq) 1,3-Dibrom-5-trimethylsilylphenylacetylen **308** durch zweifache, nacheinander erfolgende Lithiierung und Zugabe von Diphenylphosphanchlorid, anschließender Boranierung, Entschützung und Aufarbeitung das Produkt 3,5-Bis(diphenylphosphino)-phenylacetylen-Boran-Komplex **309** als farbloses Öl erhalten (1.000 g, 2.01 mmol, 17 %).

(SA-550)



309

R_F: 0.43 (PE/EE = 5:1)

H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K) δ (ppm) = 7.896 (d, 4-H₂), 7.55-7.36 (m, 6-H₁, 8-H₈, 9-H₈, 10-H₄), 3.147 (s, 1-H₁), 1.75-0.60 (m, vbr, BH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz, 300 K) δ (ppm) = 138.8 (dd, 4-C, ⁴J = 1.9 Hz, ²J = 10.4 Hz), 137.1 (t, 6-C, ²J = 8.0 Hz), 133.0 (d, 8-C, ²J = 9.9 Hz), 131.65 (d, 10-C, ⁴J = 2.0 Hz), 131.56 (dd, 5-C, ¹J = 54.3 Hz, ³J = 8.6 Hz), 129.0 (d, 9-C, ³J = 10.4 Hz), 127.7 (d, 7-C, ¹J = 58.0 Hz), 124.0 (t, 3-C, ³J = 11.0 Hz), 81.5 (2-C), 80.4 (1-C).

³¹P-NMR (CDCl₃, 121 MHz, 300 K) δ (ppm) = 21.67 (m, vbr).

T_M: Zersetzung > 124 °C

EI-MS m/z (%): 470 (100, [M-(BH₃)₂]⁺).

EI-HRMS (C₃₂H₃₀B₂P₂) berechnet: 470.1350 [M-(BH₃)₂]⁺

gefunden: 470.1352 [M-(BH₃)₂]⁺

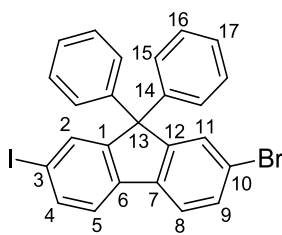
EA (C₃₂H₃₀B₂P₂) berechnet: C 77.15 H 6.07 N 0.00

gefunden: C 74.25 H 6.04 N 0.00

6.12.2 2-(Trimethylsilylethynyl)-7-brom-9,9-diphenylfluoren **287**

Nach **AAV6** werden aus 5.000 g (10.5 mmol, 1.00 Äq) 2,7-Dibrom-9,9-diphenylfluoren **281** das Produkt 2-Iod-7-brom-9,9-diphenylfluoren **285** als beiger Feststoff erhalten (4.998 g, 9.55 mmol, 91 %). Das Produkt wird ohne weitere Aufreinigung in der nachfolgenden SONOGASHIRA-Reaktion eingesetzt.

(SA-576)



285

R_F : 0.69 (PE/EE = 11:1)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K) δ (ppm) = 7.76-7.70 (m, 2- H_1 , 4- H_1), 7.626 (d, 8- H_1), 7.55-7.49 (m, 5- H_1 , 9- H_1 , 11- H_1), 7.31-7.16 (m, 15- H_4 , 16- H_4 , 17- H_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz, 300 K) δ (ppm) = 153.1 (1-C), 152.8 (12-C), 144.4 (14-C), 138.7 (6-C), 138.2 (7-C), 136.8 (4-C), 135.3 (2-C), 131.0 (9-C), 129.4 (11-C), 128.6 (15-C), 128.0 (16-C), 127.2 (17-C), 122.01 (10-C), 121.9 (5-C), 121.6 (8-C), 93.4 (3-C), 65.6 (13-C).

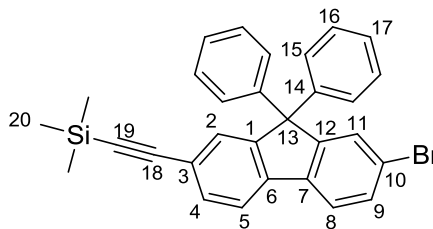
T_M : 275-278.5 °C

EI-MS m/z (%): 524 (100, $[\text{M}(^{81}\text{Br})]^+$), 522 (98, $[\text{M}(^{79}\text{Br})]^+$), 443 (81, $[\text{M}-\text{Br}]^+$), 397 (50, $[\text{M}(^{81}\text{Br})-\text{I}]^+$), 395 (48, $[\text{M}(^{79}\text{Br})-\text{I}]^+$).

EA ($\text{C}_{25}\text{H}_{16}\text{BrI}$)	berechnet:	C 57.39	H 3.08	N 0.00
	gefunden:	C 58.85	H 3.29	N 0.00

Nach **AAV2** werden 4.500 g (8.60 mmol, 1.00 Äq) 2-Iod-7-brom-9,9-diphenylfluoren **285** mit 0.02 Äq Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) als Katalysator zur Reaktion gebracht. Es wird ein Produktgemisch (3.449 g, 81 %, gelber Schaum) bestehend aus 2-(Trimethylsilylethynyl)-7-brom-9,9-diphenylfluoren **287** und 2,7-Bis(trimethylsilylethynyl)-9,9-diphenylfluoren **286** (90:10) erhalten.

(SA-577)



287

R_F : 0.21 (PE)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K) δ (ppm) = 7.629 (d, 5- H_1), 7.636 (d, 8- H_1), 7.56-7.51 (m, 2- H_1 , 4- H_1 , 9- H_1 , 11- H_1), 7.29-7.20 (m, 15- H_4 , 16- H_4 , 17- H_2), 0.278 (s, 20- H_1).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz, 300 K) δ (ppm) = 153.7 (12-C), 151.0 (1-C), 144.6 (14-C), 139.4 (7-C), 138.5 (6-C), 131.9 (9-C), 130.9 (4-C), 129.7 (2-C/11-C), 129.5 (2-C/11-C), 128.5 (15-C), 128.1 (16-C), 127.1 (17-C), 122.6 (3-C), 122.0 (10-C), 121.8 (8-C), 120.1 (5-C), 105.5 (18-C), 94.8 (19-C), 65.6 (13-C), 0.00 (20-C).

T_{M} : 89.5-91 °C

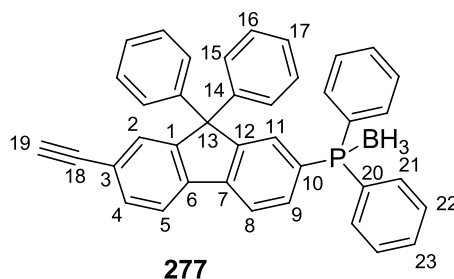
EI-MS m/z (%): 494 (100, $[\text{M}^{(81}\text{Br})]^+$), 492 (92, $[\text{M}^{(79}\text{Br})]^+$), 479 (49, $[\text{M}^{(81}\text{Br})-\text{CH}_3]^+$), 477 (44, $[\text{M}^{(79}\text{Br})-\text{CH}_3]^+$), 413 (52, $[\text{M}-\text{Br}]^+$).

EA ($\text{C}_{30}\text{H}_{25}\text{BrSi}$)	berechnet:	C 73.01	H 5.11	N 0.00
	gefunden:	C 73.30	H 5.33	N 0.00

6.12.3 2-Ethynyl-7-diphenylphosphino-9,9-diphenylfluoren-Boran-Komplex **277**

Nach **AAV3** wird aus 1.500 g (3.04 mmol, 1.00 Äq) 2-(Trimethylsilylethynyl)-7-brom-9,9-diphenylfluoren **287**, 886 mg (3.04 mmol, 1.00 Äq) $n\text{-BuLi}$, 671 mg (3.04 mmol, 1.00 Äq) Diphenylphosphanchlorid, 3.04 mL (3.04 mmol, 1.00 Äq) Boran-THF 1 M und 1.918 g (6.08 mmol, 2.00 Äq) Tetrabutylammoniumfluorid-Trihydrat nach wässriger Aufarbeitung und Säulenchromatographie (PE/EE 8:1) das Produkt erhalten. 650 mg (1.20 mmol, 40 %) 2-Ethynyl-7-diphenylphosphino-9,9-diphenylfluoren-Boran-Komplex **277** werden als farbloser Schaum erhalten.

(SA-591)



R_{F} : 0.37 (PE/EE = 5:1)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K) δ (ppm) = 7.801 (d, 11-H₁), 7.759 (d, 2-H₁), 7.680 (dd, 9-H₁), 7.642 (dd, 4-H₁), 7.56-7.36 (m, 5-H₁, 8-H₁, 21-H₄, 22-H₄, 23-H₂), 7.22-7.18 (m), 7.10-7.08 (m, 15-H₄, 16-H₄, 17-H₂), 3.110 (s-19-H₁), 1.56-0.97 (m, vbr, BH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz, 300 K) δ (ppm) = 151.9 (d, 12-C, ³J = 10.4 Hz), 151.5 (1-C), 144.6 (14-C), 142.4 (d, 7-C, ⁴J = 1.8 Hz), 139.6 (6-C), 133.1 (d, 21-C, ²J = 9.4 Hz), 132.9 (d, 9-C, ²J = 11.5 Hz), 132.0 (4-C), 131.3 (d, 11-C, ²J = 10.4 Hz), 131.2 (d, 23-C, ⁴J = 1.8 Hz), 130.2 (2-C), 129.4 (d, 20-C, ¹J = 57.4 Hz), 128.8 (d, 10-C, ¹J = 57.5 Hz), 128.7 (d, 22-C, ³J = 10.4 Hz), 128.4 (15-C), 127.9 (16-C), 127.1 (17-C), 122.3 (3-C), 120.9 (5-C), 120.8 (d, 8-C, ³J = 11.6 Hz),

³¹P-NMR (CDCl₃, 121 MHz, 300 K) δ (ppm) = 22.84 (m, vbr)

T_M: 108-110 °C

EI-MS m/z (%): 526 (100, [M-BH₃]⁺), 341 (28, [C₂₇H₁₇]⁺).

EI-HRMS (C₃₉H₃₀BP) berechnet: 540.2173 [M]⁺

 gefunden: 540.2165 [M]⁺

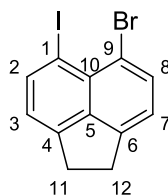
EA (C₃₉H₃₀BP) berechnet: C 86.67 H 5.60 N 0.00

 gefunden: C 85.47 H 5.98 N 0.00

6.12.4 5-Iod-6-bromacenaphthen **299**

Nach **AAV6** werden 10.00 g (32.1 mmol, 1.00 Äq) 5,6-Dibromacenaphthen **298** zur Reaktion gebracht. Der erhaltene Rückstand wird in einer SOXHLET-Apparatur für 48 h extrahiert (*n*-Hexan). Nach Abkühlen des Extrakts wird der ausgefallene Feststoff gesammelt. Es werden 7.807 g (21.8 mmol, 68 %) 5-Iod-6-bromacenaphthen **299** als bräunlicher Feststoff erhalten.

(SA-564)



R_F: 0.29 (PE)

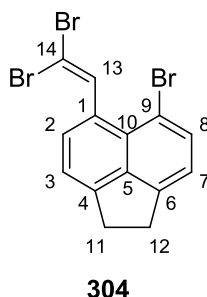
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K) δ (ppm) = 8.241 (d, 2- H_1), 7.817 (d, 8- H_1), 7.104 (d, 7- H_1), 6.954 (d, 3- H_1), 3.30 (m, 11- H_2 , 12- H_2).

$^3\text{J}_{2,3} = 7.3 \text{ Hz}$, $^3\text{J}_{7,8} = 7.4 \text{ Hz}$.

6.12.5 5-Ethynyl-6-bromacenaphthen 305

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[263] werden 8.400 g (32.2 mmol, 1.00 Äq) 6-Bromacenaphthen-5-carbaldehyd **303** in 200 mL DCM_{abs} gelöst und auf 0 °C gekühlt. Zu dieser Lösung werden nacheinander 33.75 g (128.7 mmol, 4.00 Äq) Triphenylphosphan und 21.34 g (64.3 mmol, 2.00 Äq) Tetrabrommethan hinzugefügt. Nach Bestätigung des vollständigen Umsatzes mittels DC wird das Reaktionsgemisch auf Kieselgel immobilisiert und über eine Kieselgelschicht eluiert (*n*-Hexan). Es werden 10.30 g (24.7 mmol, 77 %) 5-(2,2-Dibromvinyl)-6-bromacenaphthen **304** als bräunlicher Feststoff erhalten.

(SA-589)

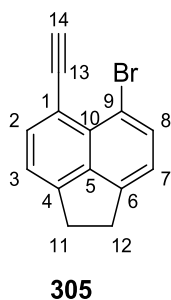


R_F : 0.43 (PE)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K) δ (ppm) = 8.245 (s, 13- H_1), 7.720 (8- H_1), 7.446 (2- H_1), 7.307 (3- H_1), 7.117 (7- H_1), 3.39-3.30 (m, 11- H_2 , 12- H_2).

9.113 g (21.9 mmol, 1.00 Äq) 5-(2,2-Dibromvinyl)-6-bromacenaphthen **304** werden in THF_{abs} gelöst und auf -78 °C gekühlt. Zu dieser Lösung werden 43.8 mL (43.8 mmol, 2.00 Äq) LDA in THF (1 M) getropft. Nach 2 h bei dieser Temperatur wird der vollständige Umsatz mittels DC bestätigt. Die Reaktionsmischung wird mit ges. NH_4Cl gequencht, die Phasen getrennt. Die organische Phase wird über MgSO_4 getrocknet und im Vakuum vom Lösemittel befreit. Es werden 5.071 g (19.7 mmol, 90 %) 5-Ethynyl-6-bromacenaphthen **305** als farbloser Feststoff erhalten.

(SA-603)



R_F: 0.24 (PE)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K) δ (ppm) = 7.806 (d, 8-H₁), 7.729 (d, 2-H₁), 7.232 (d, 3-H₁), 7.118 (7-H₁), 3.470 (14-H₁), 3.41-3.29 (m, 11-H₂, 12-H₂).

6.13 Polymere

6.13.1 Polymerisation von 4-Acetylenbenzoyl-L-serindecylester 160

Nach AAV7 wird aus 5.229 g (14.0 mmol) 4-Acetylenbenzoyl-L-serindecylester **160** nach Fällung in MeOH/Wasser 2:1 und lyophilisieren aus Dioxan 2.036 g (39 %) poly-**160** als gelber Feststoff erhalten. (SA-114)

ORD (c = 1.0, CHCl₃): $[\alpha]_{589}^{20} = +128.0$ $[\alpha]_{579}^{20} = +131.0$ $[\alpha]_{546}^{20} = +174.0$

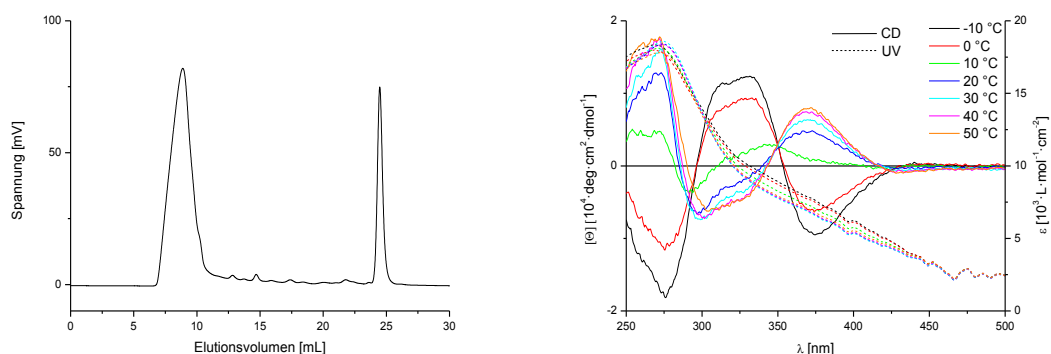


Abbildung 6.1: GP-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD- und UV/Vis-Spektrum (rechts, 3.17 mg/250 mL) von poly-**160**.

6.13.2 Polymerisation von 4-Acetylenbenzoyl-L-tyrosindecylester **188**

Nach **AAV7** wird aus 539 mg (1.20 mmol) 4-Acetylenbenzoyl-L-tyrosindecylester **188** nach Fällung in MeOH/Wasser 2:1 und lyophilisieren aus Dioxan 502 mg (93 %) poly-**188** als gelber Feststoff erhalten.

(SA-190)

ORD ($c = 1.0$, CHCl_3): Löslichkeit zu schlecht für Drehwertbestimmung.

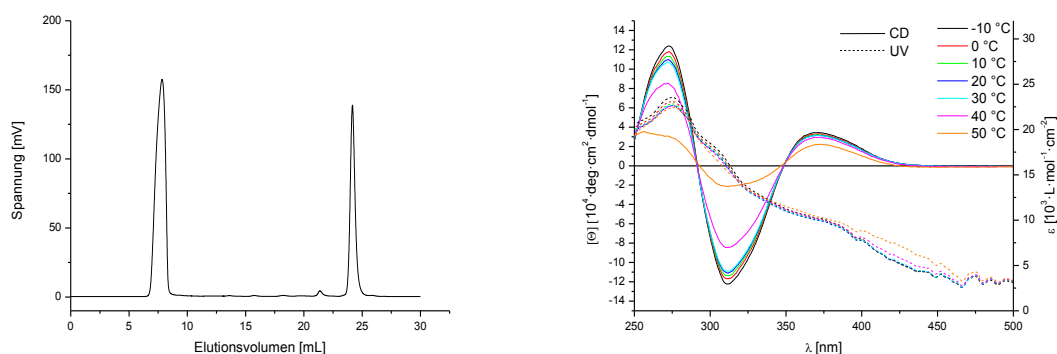


Abbildung 6.2: GP-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD- und UV/Vis-Spektrum (rechts, 3.17 mg/250 mL) von poly-**188**.

6.13.3 Polymerisation von 4-Acetylenbenzoyl-O-*t*-butyldimethylsilyl-L-tyrosindecylester **191**

Nach **AAV7** wird aus 676 mg (1.20 mmol) 4-Acetylenbenzoyl-O-*t*-butyldimethylsilyl-L-tyrosindecylester **191** nach Fällung in MeOH und lyophilisieren aus Benzol 534 mg (79 %) poly-**191** als gelber Feststoff erhalten.

(SA-191)

ORD ($c = 1.0$, CHCl_3): $[\alpha]_{589}^{20} = -115.8$ $[\alpha]_{579}^{20} = -137.3$ $[\alpha]_{546}^{20} = -166.5$

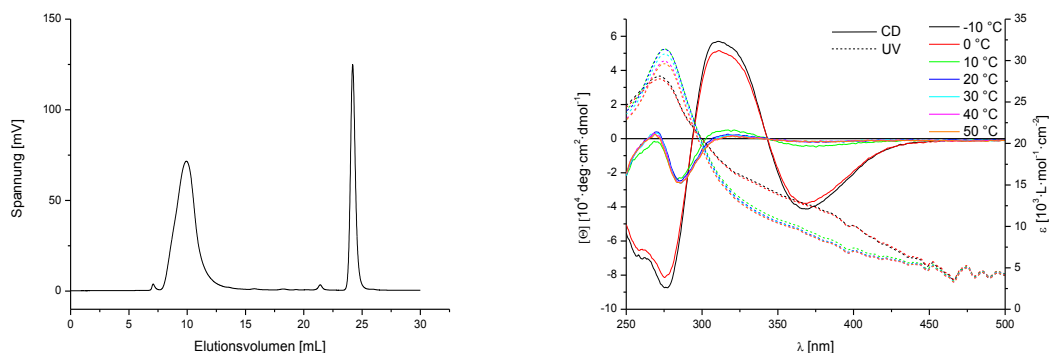


Abbildung 6.3: GP-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD- und UV/Vis-Spektrum (rechts, 3.17 mg/250 mL) von poly-191.

6.13.4 Polymeranaloge Umsetzung von poly-PAPFP poly-108

Nach AAV7 werden 753 mg (2.41 mmol, 1.00 Äq) Perfluorophenyl-4-ethinylbenzoat **108** zur Polymerisation gebracht. Der Polymerisationsansatz wird dabei dunkel und vergelt stark, sodass der Rührstab das Gemisch zu Gelklumpen zerteilt.

In Anlehnung an die Literatur^[170] wird nach 16 h bei Raumtemperatur eine Lösung 518 mg (1.21 mmol, 0.50 Äq) L-Valindecylesterammoniumtosylat **146** in einer Mischung aus THF/Et₃N zu der heterogenen Reaktionsmischung gegeben. Im Abstand von jeweils 12 h wird drei weitere Male 0.50 Äq L-Valindecylesterammoniumtosylat **146** zugegeben, wobei im Zuge dessen das Polymergel immer weiter aufquillt und in Lösung geht.

Das Polymer fällt weder in MeOH, noch in Wasser. Die organischen Lösemittel werden unter vermindertem Druck entfernt. Die zurückbleibende wässrige Lösung mit einem Tropfen 2 M HCl versetzt. Dabei fällt das Polymer aus. Das Polymer wird abzentrifugiert, ein weiteres Mal in THF gelöst, in PE gefällt und aus Benzol lyophilisiert. Es werden 650 mg gelbes Polymer erhalten (poly-PAValDec **133** (polymeranalog)).

(SA-153)

ORD (c = 1.0, CHCl₃): $[\alpha]_{589}^{20} = -80.0$ $[\alpha]_{579}^{20} = -93.3$ $[\alpha]_{546}^{20} = -102.7$

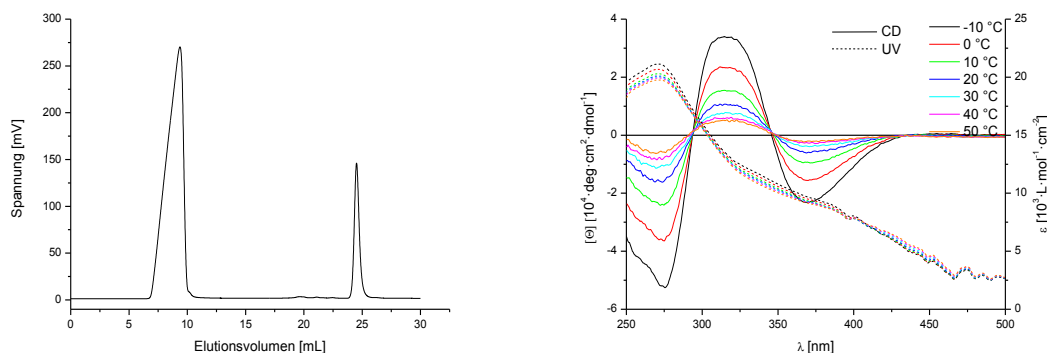


Abbildung 6.4: GP-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD- und UV/Vis-Spektrum (rechts, 3.02 mg/250 mL) von poly-133 (polymeranalog).

6.13.5 Polymeranaloge Umsetzung von poly-PASerDec poly-160

In Anlehnung an die Literatur^[170] werden 112 mg (0.30 mmol, 1.00 Äq bezogen auf die Wiederholungseinheiten) poly-PASerDec **160** zusammen mit 292 mg (0.60 mmol, 2.00 Äq) Perfluorophenyl-4-diphenylphosphinobenzoat-Boran-Komplex **166** und 37 mg (0.30 mmol, 1.00 Äq) 4-Dimethylaminopyridin in einem ausgeheizten Schlenkkolben vorgelegt und mit 5 mL DCM_{abs} gelöst.

Nach 16 h wird das Gemisch in MeOH getropft und das ausgefallene Polymer gesammelt und aus Benzol lyophilisiert (poly-PASer(PPh₃-BH₃)Dec **167** (polymeranalog)).

(SA-198)

³¹P-NMR (CDCl₃, 121 MHz, 300 K) δ (ppm) = 21.24 (m, vbr).

ORD (c = 1.0, CHCl₃): $[\alpha]_{589}^{20} = +4.2$ $[\alpha]_{579}^{20} = +0.9$ $[\alpha]_{546}^{20} = +6.6$

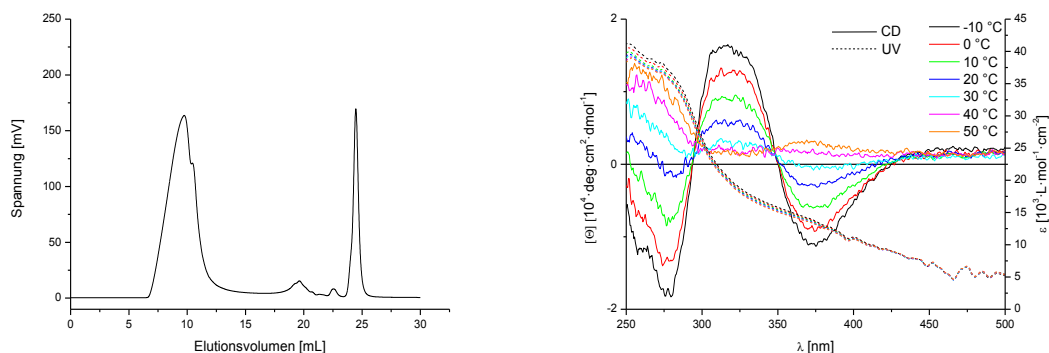


Abbildung 6.5: GP-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD- und UV/Vis-Spektrum (rechts, 3.06 mg/250 mL) von poly-160 (polymeranalog).

6.13.6 Polymerisation von 4-Acetylenbenzoyl-O-4-diphenylphosphinobenzoyl-L-serindecylester-Boran-Komplex 167

Nach AAV8 wird aus 240 mg (0.36 mmol,) 4-Acetylenbenzoyl-O-4-diphenylphosphinobenzoyl-L-serindecylester-Boran-Komplex 167 das Produkt poly-167 als gelber Feststoff erhalten (157 mg, 65 %).

(SA-205)

^{31}P -NMR (CDCl_3 , 121 MHz, 300 K) δ (ppm) = 21.12(m, vbr).

ORD ($c = 1.0$, CHCl_3): $[\alpha]_{589}^{20} = -309.7$ $[\alpha]_{579}^{20} = -340.2$ $[\alpha]_{546}^{20} = -413.0$

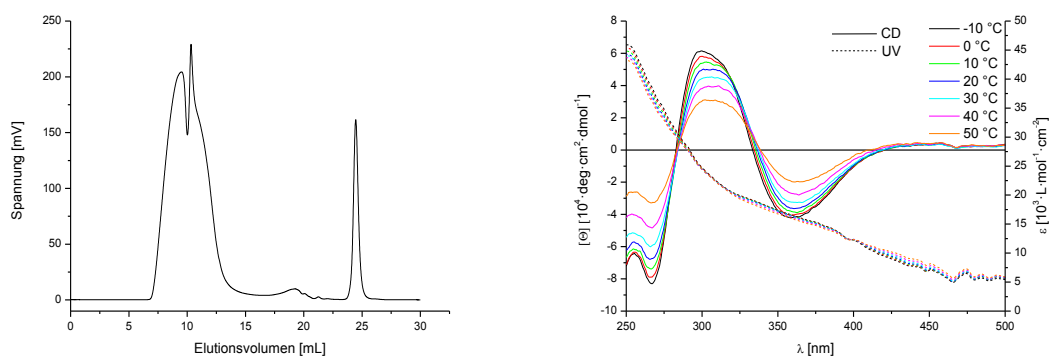


Abbildung 6.6: GP-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD- und UV/Vis-Spektrum (rechts, 3.09 mg/250 mL) von poly-167.

6.13.7 Copolymerisation von 4-Acetylenbenzoyl-L-valindecylester **133** und 4-Diphenylphosphinophenylacetylen-Boran-Komplex **206** (90:10)

Nach **AAV8** wird aus 1.214 g (3.15 mmol) 4-Acetylenbenzoyl-L-valindecylester **133** und 105 mg (0.35 mol) 4-Diphenylphosphinophenylacetylen-Boran-Komplex **206** das Produkt poly-**133-co-206** (90:10) (1.187 g, 90 %) als gelber Feststoff erhalten.

(SA-315)

^{31}P -NMR (CDCl_3 , 121 MHz, 300 K) δ (ppm) = 20.84 (m, vbr).

ORD ($c = 1.0$, CHCl_3): $[\alpha]_{589}^{20} = +529.5$ $[\alpha]_{579}^{20} = +558.3$ $[\alpha]_{546}^{20} = +700.7$

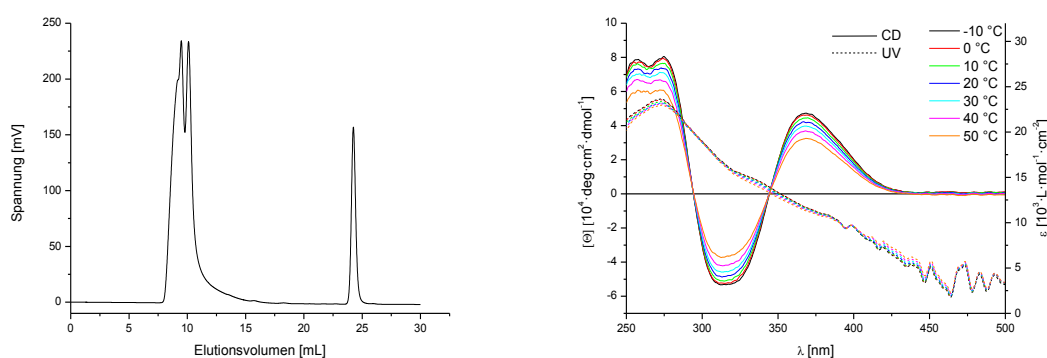


Abbildung 6.7: GP-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD- und UV/Vis-Spektrum (rechts, 3.02 mg/250 mL) von poly-**133-co-206** (90:10).

6.13.8 Copolymerisation von 4-Acetylenbenzoyl-L-valindecylester **133** und 4-Diphenylphosphinophenylacetylen-Boran-Komplex **206** (70:30)

Nach **AAV8** wird aus 351 mg (0.91 mmol) 4-Acetylenbenzoyl-L-valindecylester **133** und 117 mg (0.39 mol) 4-Diphenylphosphinophenylacetylen-Boran-Komplex **206** das Produkt poly-**133-co-206** (70:30) (405 mg, 87 %) als gelber Feststoff erhalten.

(SA-316)

^{31}P -NMR (CDCl_3 , 121 MHz, 300 K) δ (ppm) = 19.66 (m, vbr).

ORD ($c = 1.0$, CHCl_3): $[\alpha]_{589}^{20} = +384.0$ $[\alpha]_{579}^{20} = +405.0$ $[\alpha]_{546}^{20} = +503.7$

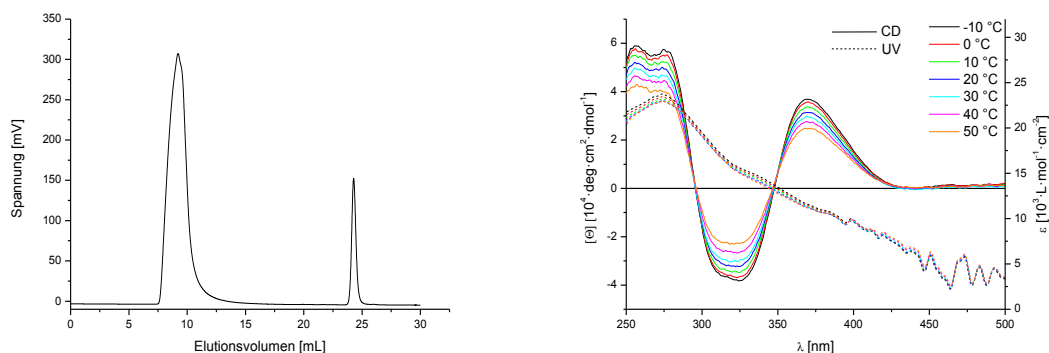


Abbildung 6.8: GP-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD- und UV/Vis-Spektrum (rechts, 2.83 mg/250 mL) von poly-**133-co-206** (70:30).

6.13.9 Copolymerisation von 4-Acetylenbenzoyl-L-valindecylester **133** und 4-Diphenylphosphinophenylacetylen-Boran-Komplex **206** (50:50)

Nach **AAV8** wird aus 251 mg (0.65 mmol) 4-Acetylenbenzoyl-L-valindecylester **133** und 195 mg (0.65 mol) 4-Diphenylphosphinophenylacetylen-Boran-Komplex **206** das Produkt poly-**133-co-206** (50:50) (325 mg, 73 %) als gelber Feststoff erhalten.

(SA-317)

^{31}P -NMR (CDCl_3 , 121 MHz, 300 K) δ (ppm) = 19.82 (m, vbr).

ORD ($c = 1.0$, CHCl_3): $[\alpha]_{589}^{20} = +214.3$ $[\alpha]_{579}^{20} = +225.8$ $[\alpha]_{546}^{20} = +276.5$

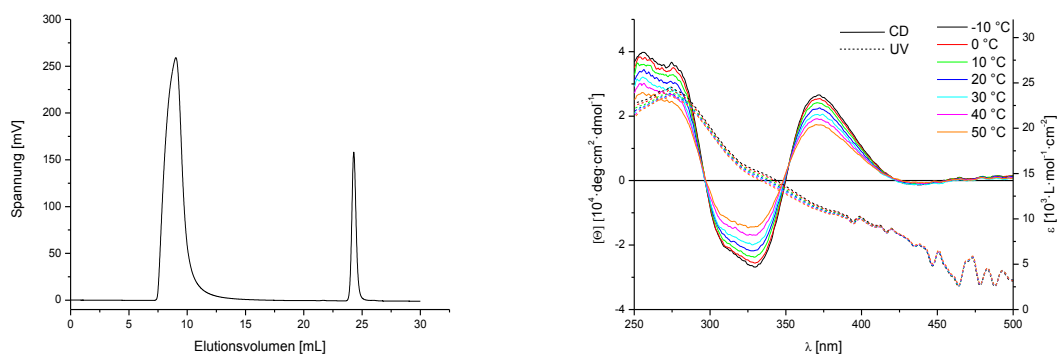


Abbildung 6.9: GP-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD- und UV/Vis-Spektrum (rechts, 3.22 mg/250 mL) von poly-**133-co-206** (50:50).

6.13.10 Copolymerisation von 4-Acetylenbenzoyl-L-valindecylester **133** und *N*-(4-(Diphenylphosphino)phenyl)4-ethinylbenzamid-Boran-Komplex **216** (90:10)

Nach **AAV8** wird aus 451 mg (1.17 mmol) 4-Acetylenbenzoyl-L-valindecylester **133** und 55 mg (0.13 mmol) *N*-(4-(Diphenylphosphino)phenyl)4-ethinylbenzamid-Boran-Komplex **216** das Produkt poly-**133**-co-**216** (90:10) (419 mg, 83 %) als gelber Feststoff erhalten.

(SA-336)

^{31}P -NMR (CDCl_3 , 121 MHz, 300 K) δ (ppm) = 19.51 (m, vbr).

ORD ($c = 1.0$, CHCl_3): $[\alpha]_{589}^{20} = +525.5$ $[\alpha]_{579}^{20} = +553.0$ $[\alpha]_{546}^{20} = +699.0$

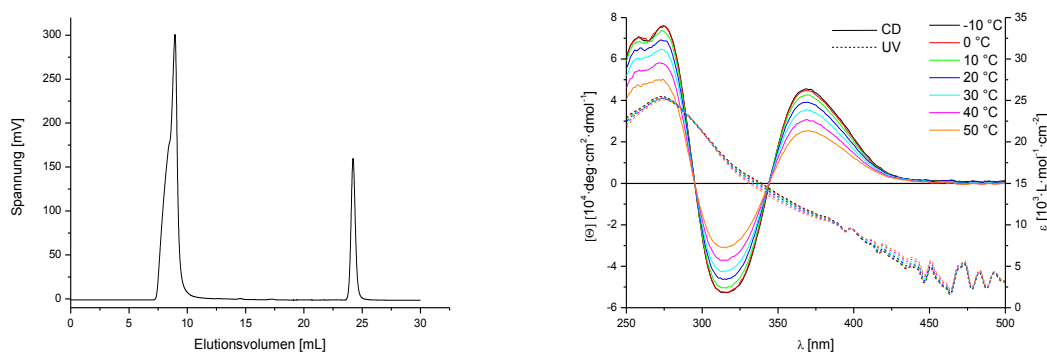


Abbildung 6.10: GP-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD- und UV/Vis-Spektrum (rechts, 3.26 mg/250 mL) von poly-**133**-co-**216** (90:10).

6.13.11 Polymerisation von 4-Acetylenbenzoyl-L-valindecylester **133**

Nach **AAV8** wird aus 3.007 g (7.80 mmol) 4-Acetylenbenzoyl-L-valindecylester **133** das Produkt poly-**133** (2.830 g, 94 %) als gelber Feststoff erhalten.

(SA-337)

ORD ($c = 1.0$, CHCl_3): $[\alpha]_{589}^{20} = +636.5$ $[\alpha]_{579}^{20} = +667.0$ $[\alpha]_{546}^{20} = +839.5$

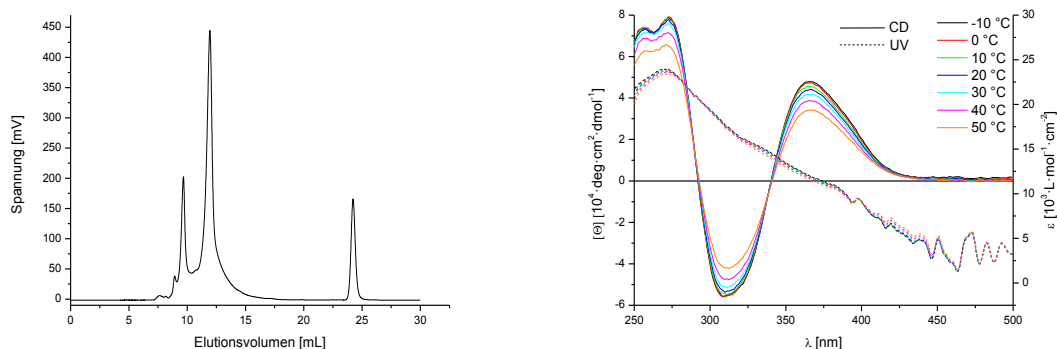


Abbildung 6.11: GP-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD- und UV/Vis-Spektrum (rechts, 3.00 mg/250 mL) von poly-133.

6.13.12 Copolymerisation von 4-Acetylenbenzoyl-L-valindecylester **133** und *N*-(4-(Diphenylphosphino)phenyl)4-ethynylbenzamid-Boran-Komplex **216** (70:30)

Nach **AAV8** wird aus 351 mg (0.91 mmol) 4-Acetylenbenzoyl-L-valindecylester **133** und 164 mg (0.39 mmol) *N*-(4-(Diphenylphosphino)phenyl)4-ethynylbenzamid-Boran-Komplex **216** das Produkt poly-**133-co-216** (70:30) (452 mg, 88 %) als gelber Feststoff erhalten.

(SA-385)

^{31}P -NMR (CDCl_3 , 121 MHz, 300 K) δ (ppm) = 19.52 (m, vbr).

ORD ($c = 1.0$, CHCl_3): $[\alpha]_{589}^{20} = +143.5$ $[\alpha]_{579}^{20} = +144.5$ $[\alpha]_{546}^{20} = +191.7$

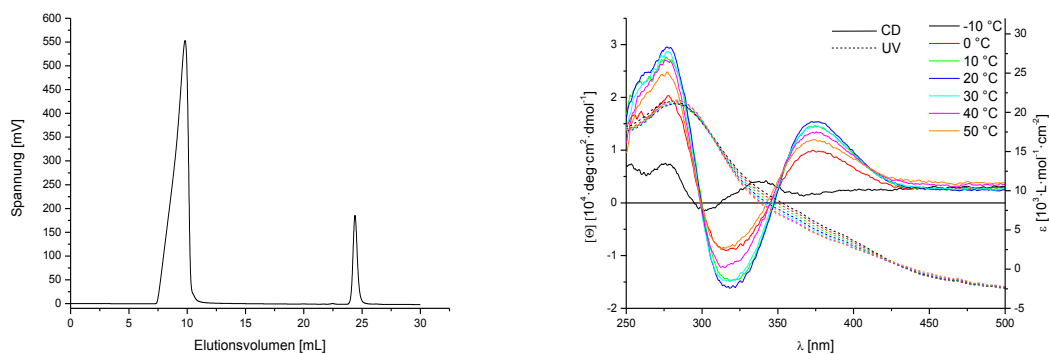


Abbildung 6.12: GP-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD- und UV/Vis-Spektrum (rechts, 3.31 mg/250 mL) von poly-**133-co-216** (70:30).

6.13.13 Copolymerisation von 4-Acetylenbenzoyl-L-valindecylester **133** und *N*-(4-(Diphenylphosphino)phenyl)4-ethynylbenzamid-Boran-Komplex **216** (50:50)

Nach **AAV8** wird aus 251 mg (0.65 mmol) 4-Acetylenbenzoyl-L-valindecylester **133** und 272.5 mg (0.65 mmol) *N*-(4-(Diphenylphosphino)phenyl)4-ethynylbenzamid-Boran-Komplex **216** das Produkt poly-**133-co-216** (50:50) (424 mg, 81 %) als gelber Feststoff erhalten.

(SA-386)

^{31}P -NMR (CDCl_3 , 121 MHz, 300 K) δ (ppm) = 19.56 (m, vbr).

ORD ($c = 1.0$, CHCl_3): $[\alpha]_{589}^{20} = -77.8$ $[\alpha]_{579}^{20} = -88.0$ $[\alpha]_{546}^{20} = -93.3$

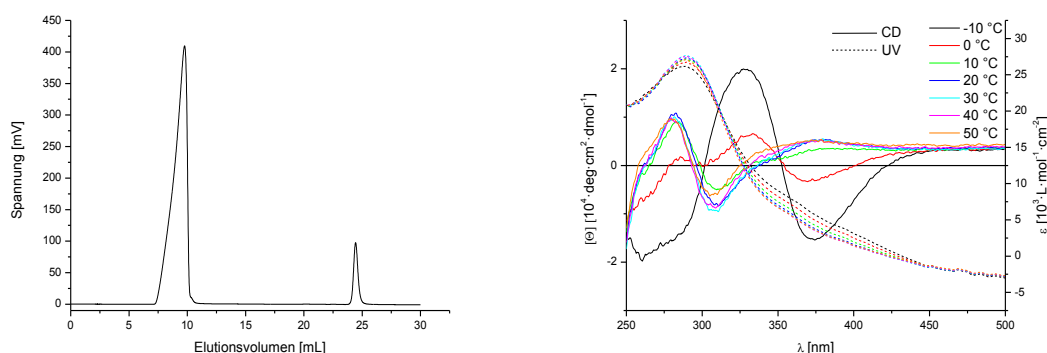


Abbildung 6.13: GP-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD- und UV/Vis-Spektrum (rechts, 3.04 mg/250 mL) von poly-**133-co-216** (50:50).

6.13.14 Polymerisation von 4-Acetylenbenzoyl-L-valinol-4-diphenylphosphinobenzoessäureester-Boran-Komplex **185**

Nach **AAV8** wird aus 427 mg (0.80 mmol) 4-Acetylenbenzoyl-L-valinol-4-diphenylphosphinobenzoessäureester-Boran-Komplex **185** das Produkt poly-**185** als gelblicher Feststoff erhalten (182 mg, 43 %).

(SA-387)

^{31}P -NMR (CDCl_3 , 121 MHz, 300 K) δ (ppm) = 20.89 (m, vbr).

ORD (c = 1.0, CHCl₃): $[\alpha]_{589}^{20} = +214.8$ $[\alpha]_{579}^{20} = +220.3$ $[\alpha]_{546}^{20} = +270.5$
 $[\alpha]_{436}^{20} = +571.5$

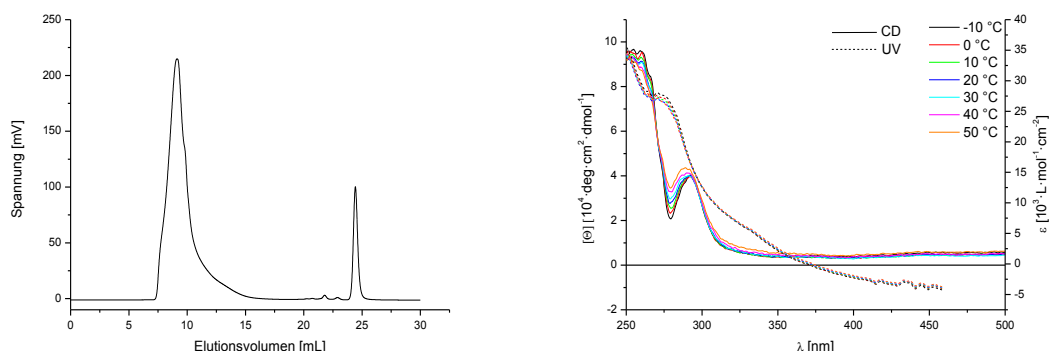


Abbildung 6.14: GP-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD- und UV/Vis-Spektrum (rechts, 3.17 mg/250 mL) von poly-185.

6.13.15 Copolymerisation von 4-Acetylenbenzoyl-L-valindecylester **133** und 4-Acetylenbenzoyl-L-valinol-4-diphenylphosphinobenzoessäureester-Boran-Komplex **185**

Nach **AAV8** wird aus 451 mg (1.17 mmol) 4-Acetylenbenzoyl-L-valindecylester **133** und 69 mg (0.13 mmol) 4-Acetylenbenzoyl-L-valinol-4-diphenylphosphinobenzoessäureester-Boran-Komplex **185** das Produkt poly-**133-co-185** als gelber Feststoff erhalten (265 mg, 51 %).

(SA-418)

³¹P-NMR (CDCl₃, 121 MHz, 300 K) δ (ppm) = 21.12 (m, vbr).

ORD (c = 1.0, CHCl₃): $[\alpha]_{589}^{20} = +594.0$ $[\alpha]_{579}^{20} = +628.0$ $[\alpha]_{546}^{20} = +790.0$

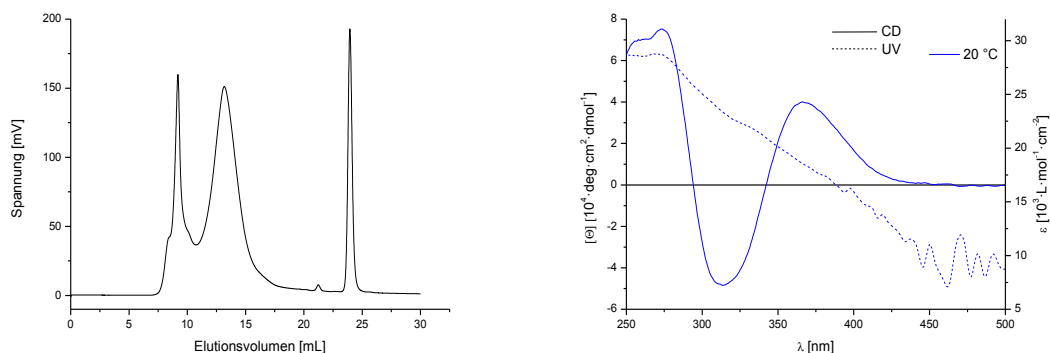


Abbildung 6.15: GP-Chromatogramm (links) und CD- und UV/Vis-Spektrum (rechts, 3.03 mg/250 mL) von poly-**133-co-185**.

6.13.16 Copolymerisation von 4-Acetylenbenzoyl-L-valindecylester **133** und *N*-(4-Acetylenbenzoyl)-(2-amino-2-methylpropanol)-(4-diphenylphosphinobenzoessäureester)-Boran-Komplex **226**

Nach **AAV8** wird aus 451 mg (1.17 mmol) 4-Acetylenbenzoyl-L-valindecylester **133** und 68 mg (0.13 mmol) *N*-(4-Acetylenbenzoyl)-(2-amino-2-methylpropanol)-(4-diphenylphosphinobenzoessäureester)-Boran-Komplex **226** das Produkt poly-**133-co-226** als gelber Feststoff erhalten (252 mg, 49 %).

(SA-419)

^{31}P -NMR (CDCl_3 , 121 MHz, 300 K) δ (ppm) = 21.13 (m, vbr).

ORD ($c = 1.0$, CHCl_3): $[\alpha]_{589}^{20} = +571.8$ $[\alpha]_{579}^{20} = +600.3$ $[\alpha]_{546}^{20} = +752.7$

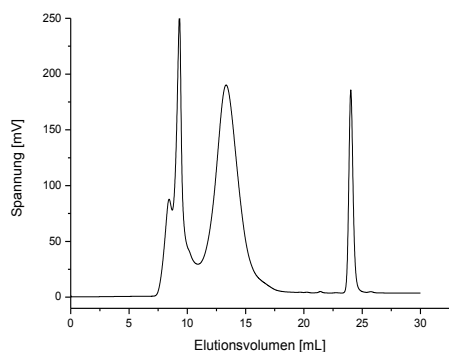


Abbildung 6.16: GP-Chromatogramm von poly-**133-co-226**.

6.13.17 Polymerisation von 4-Acetylenbenzoyl-L-valinbenzylester **316**

Nach **AAV8** wird aus 436 mg (1.30 mmol) 4-Acetylenbenzoyl-L-valinbenzylester **316** das Produkt poly-**316** (422 mg, 97 %) als gelber Feststoff erhalten.

(SA-421)

ORD ($c = 1.0$, CHCl_3): $[\alpha]_{589}^{20} = +713.5$ $[\alpha]_{579}^{20} = +753.5$ $[\alpha]_{546}^{20} = +946.4$

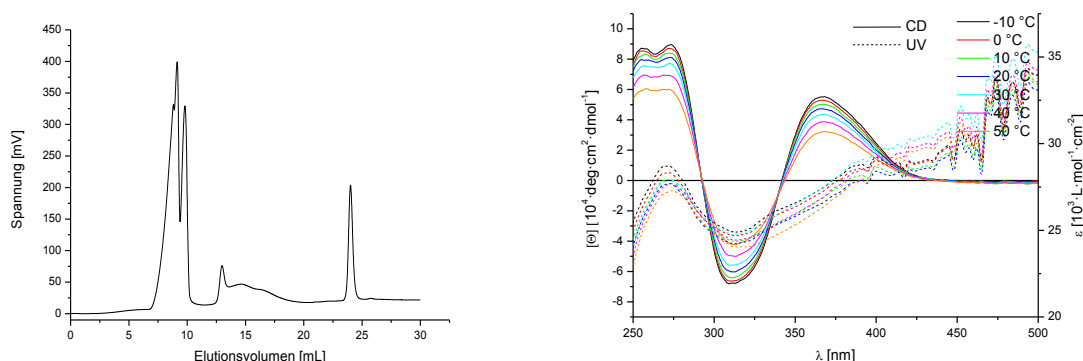


Abbildung 6.17: GP-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD- und UV/Vis-Spektrum (rechts, 2.95 mg/250 mL) von poly-**316**.

6.13.18 Copolymerisation von 4-Acetylenbenzoyl-L-valindecylester **133** und 3-Diphenylphosphinophenylacetylen-Boran-Komplex **212**

Nach **AAV8** wird aus 451 mg (1.17 mmol) 4-Acetylenbenzoyl-L-valindecylester **133** und 39 mg (0.13 mmol) 3-Diphenylphosphinophenylacetylen-Boran-Komplex **212** das Produkt poly-**133-co-212** als gelber Feststoff erhalten (299 mg, 61 %).

(SA-429)

^{31}P -NMR (CDCl_3 , 121 MHz, 300 K) δ (ppm) = 20.86 (m, vbr).

ORD ($c = 1.0$, CHCl_3): $[\alpha]_{589}^{20} = +493.0$ $[\alpha]_{579}^{20} = +519.5$ $[\alpha]_{546}^{20} = +654.3$

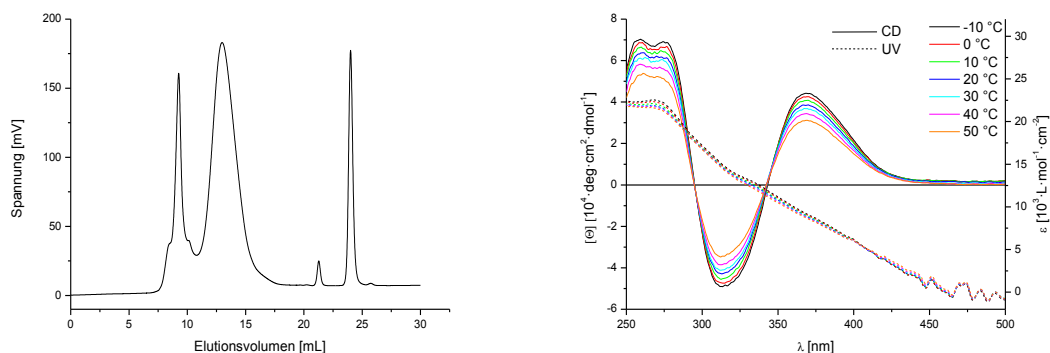


Abbildung 6.18: GP-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD- und UV/Vis-Spektrum (rechts, 3.16 mg/250 mL) von poly-133-co-212.

6.13.19 Polymerisation von 4-Acetylenbenzoyl-4-diphenylphosphino-L-phenylalanindecylester-Boran-Komplex 153

Nach AAV8 wird aus 503 mg (0.80 mmol) 4-Acetylenbenzoyl-4-diphenylphosphino-L-phenylalanindecylester-Boran-Komplex **153** das Produkt poly-**153** als gelblicher Feststoff erhalten (193 mg, 38 %).

(SA-468)

ORD ($c = 1.0$, CHCl_3): $[\alpha]_{589}^{20} = -38.0$ $[\alpha]_{579}^{20} = -45.0$ $[\alpha]_{546}^{20} = -43.7$

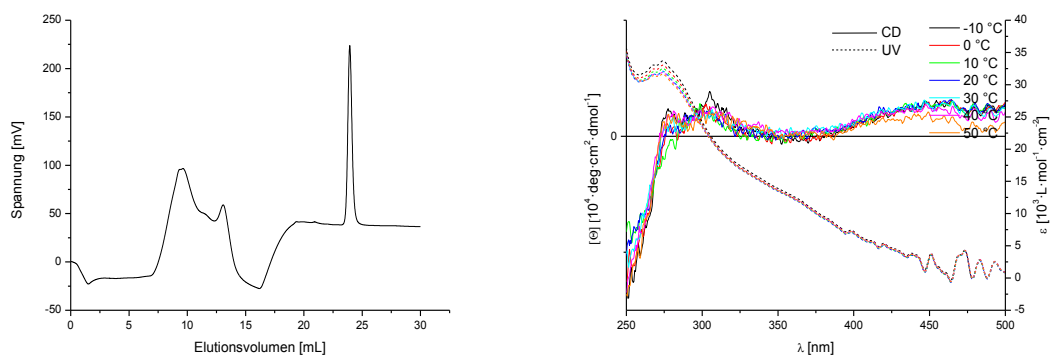


Abbildung 6.19: GP-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD- und UV/Vis-Spektrum (rechts, 3.08 mg/250 mL) von poly-**153**.

6.13.20 Polymerisation von 4-Diphenylphosphinobenzoyl-4-acetylen-L-phenylalanindecylester-Boran-Komplex 176

Nach AAV8 wird aus 503 mg (0.80 mmol) 4-Diphenylphosphinobenzoyl-4-acetylen-L-phenylalanindecylester-Boran-Komplex 176 das Produkt poly-176 als gelblicher Feststoff erhalten (56 mg, 11 %).

(SA-469)

ORD (c = 1.0, CHCl₃): $[\alpha]_{589}^{20} = +0.3$ $[\alpha]_{579}^{20} = -3.5$ $[\alpha]_{546}^{20} = +8.5$

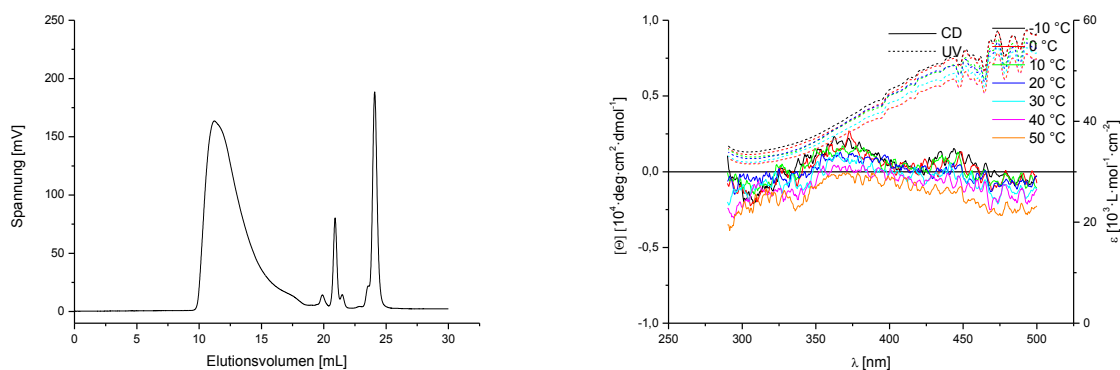


Abbildung 6.20: GP-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD- und UV/Vis-Spektrum (rechts, 3.31 mg/250 mL) von poly-176.

6.13.21 Copolymerisation von 4-Acetylenbenzoyl-L-valindecylester 133 und 4-Ethynyl-4'-diphenylphosphinobiphenyl-Boran-Komplex 232

Nach AAV8 wird aus 451 mg (1.17 mmol) 4-Acetylenbenzoyl-L-valindecylester 133 und 49 mg (0.13 mmol) 4-Ethynyl-4'-diphenylphosphinobiphenyl-Boran-Komplex 232 das Produkt poly-133-co-232 als gelber Feststoff erhalten (466 mg, 93 %).

(SA-484)

³¹P-NMR (CDCl₃, 121 MHz, 300 K) δ (ppm) = 20.13 (m, vbr).

ORD (c = 1.0, CHCl₃): $[\alpha]_{589}^{20} = +582.2$ $[\alpha]_{579}^{20} = +613.5$ $[\alpha]_{546}^{20} = +774.0$

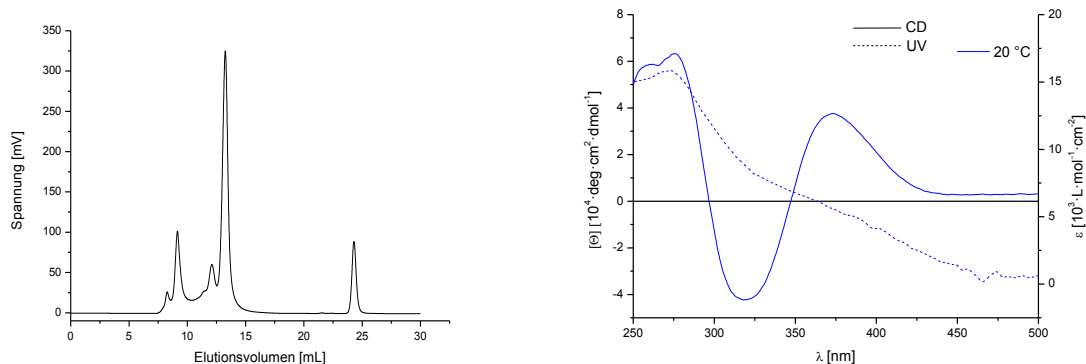


Abbildung 6.21: GP-Chromatogramm (links) und CD- und UV/Vis-Spektrum bei 20 °C (rechts, 3.12 mg/250 mL) von poly-133-co-232.

6.13.22 Copolymerisation von 4-Acetylenbenzoyl-L-valindecylester 133 und 2-Ethynyl-7-diphenylphosphino-9,9-dimethylfluoren-Boran-Komplex 251

Nach AAV8 wird aus 451 mg (1.17 mmol) 4-Acetylenbenzoyl-L-valindecylester 133 und 54 mg (0.13 mmol) 2-Ethynyl-7-diphenylphosphino-9,9-dimethylfluoren-Boran-Komplex 251 das Produkt poly-133-co-251 als gelber Feststoff erhalten (465 mg, 92 %).

(SA-486)

^{31}P -NMR (CDCl_3 , 121 MHz, 300 K) δ (ppm) = 21.25 (m, vbr).

ORD ($c = 1.0$, CHCl_3): $[\alpha]_{589}^{20} = +566.3$ $[\alpha]_{579}^{20} = +597.8$ $[\alpha]_{546}^{20} = +754.8$

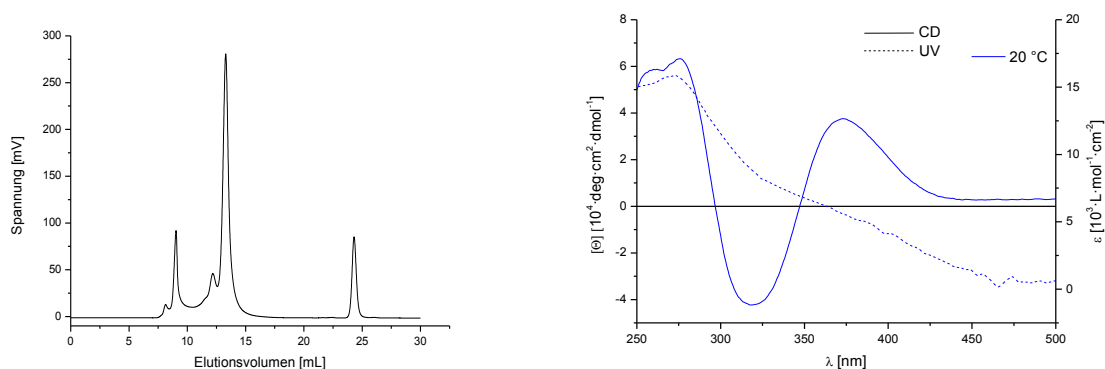


Abbildung 6.22: GP-Chromatogramm (links) und CD- und UV/Vis-Spektrum bei 20 °C (rechts, 3.41 mg/250 mL) von poly-133-co-251.

6.13.23 Polymerisation von 2-Ethynyl-9,9-bis((s)-3,7-dimethyloctyl)fluoren **314**

Nach **AAV8** wird aus 612 mg (1.30 mmol) 2-Ethynyl-9,9-bis((s)-3,7-dimethyloctyl)fluoren **314** das Produkt poly-**314** (562 mg, 92 %) als gelber Feststoff erhalten.

(SA-496)

ORD ($c = 1.0$, CHCl_3): $[\alpha]_{589}^{20} = +7.0$ $[\alpha]_{579}^{20} = +3.0$

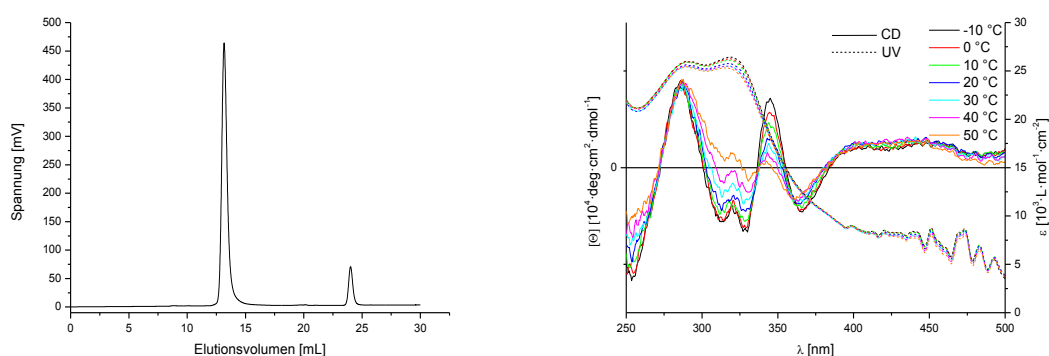


Abbildung 6.23: GP-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD- und UV/Vis-Spektrum (rechts, 3.13 mg/250 mL) von poly-**314**.

6.13.24 Copolymerisation von 4-Acetylenbenzoyl-L-valindecylester **133** und 2-Ethynyl-9,9-bis(4-diphenylphosphinobenzyl)fluoren-Boran-Komplex **264**

Nach **AAV8** wird aus 451 mg (1.17 mmol) 4-Acetylenbenzoyl-L-valindecylester **133** und 100 mg (0.13 mmol) 2-Ethynyl-9,9-bis(4-diphenylphosphinobenzyl)fluoren-Boran-Komplex **264** das Produkt poly-**133-co-264** als gelber Feststoff erhalten (308 mg, 56 %)

(SA-527)

^{31}P -NMR (CDCl_3 , 121 MHz, 300 K) δ (ppm) = 19.71 (m, vbr).

ORD ($c = 1.0$, CHCl_3): $[\alpha]_{589}^{20} = +556.7$ $[\alpha]_{579}^{20} = +585.7$ $[\alpha]_{546}^{20} = +737.5$

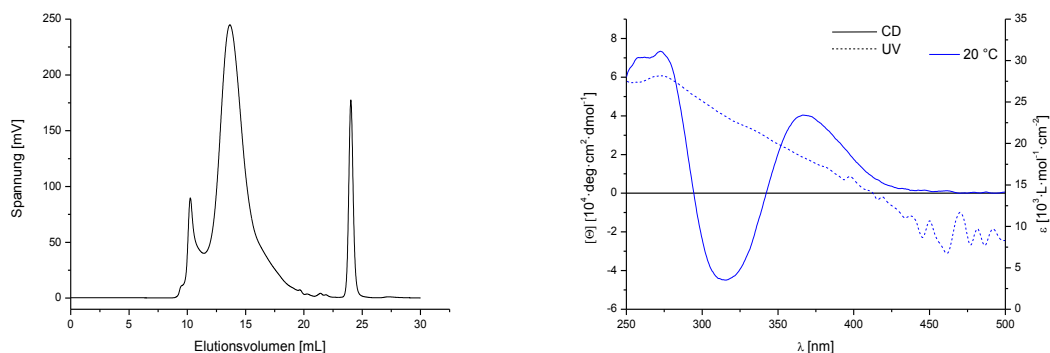


Abbildung 6.24: GP-Chromatogramm (links) und CD- und UV/Vis-Spektrum bei 20 °C (rechts, 3.36 mg/250 mL) von poly-**133-co-264**.

6.13.25 Copolymerisation von 4-Acetylenbenzoyl-L-valindecylester **133** und 3-Ethynyl-3'-diphenylphosphinobiphenyl-Boran-Komplex **236**

Nach AAV8 wird aus 451 mg (1.17 mmol) 4-Acetylenbenzoyl-L-valindecylester **133** und 49 mg (0.13 mmol) 3-Ethynyl-3'-diphenylphosphinobiphenyl-Boran-Komplex **236** das Produkt poly-**133-co-236** als gelber Feststoff erhalten (463 mg, 93 %).

(SA-534)

^{31}P -NMR (CDCl_3 , 121 MHz, 300 K) δ (ppm) = 20.64 (m, vbr).

ORD ($c = 1.0$, CHCl_3): $[\alpha]_{589}^{20} = +546.5$ $[\alpha]_{579}^{20} = +575.0$ $[\alpha]_{546}^{20} = +729.0$

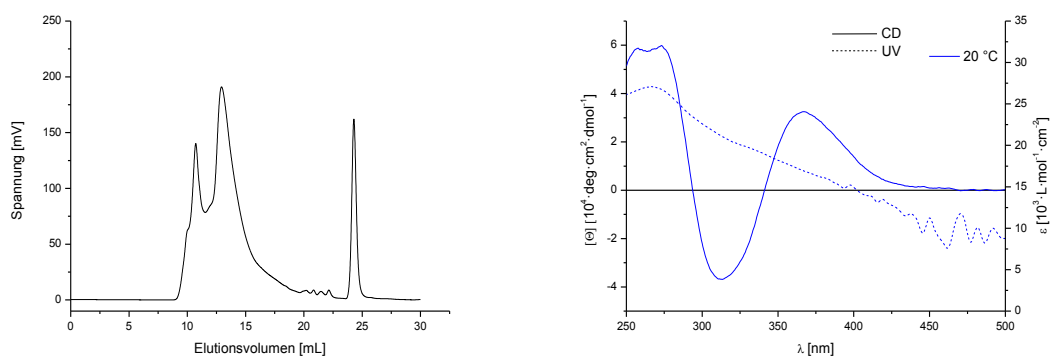


Abbildung 6.25: GP-Chromatogramm (links) und CD- und UV/Vis-Spektrum bei 20 °C (rechts, 3.52 mg/250 mL) von poly-**133-co-236**.

6.13.26 Copolymerisation von 4-Acetylenbenzoyl-L-valindecylester **133** und 4-Ethynyl-2'-diphenylphosphinobiphenyl-Boran-Komplex **234**

Nach **AAV8** wird aus 451 mg (1.17 mmol) 4-Acetylenbenzoyl-L-valindecylester **133** und 49 mg (0.13 mmol) 4-Ethynyl-2'-diphenylphosphinobiphenyl-Boran-Komplex **234** das Produkt poly-**133-co-234** als gelber Feststoff erhalten (470 mg, 94 %).

(SA-536)

^{31}P -NMR (CDCl_3 , 121 MHz, 300 K) Signal geht im Rauschen unter.

ORD ($c = 1.0$, CHCl_3): $[\alpha]_{589}^{20} = +481.8$ $[\alpha]_{579}^{20} = +508.5$ $[\alpha]_{546}^{20} = +636.0$

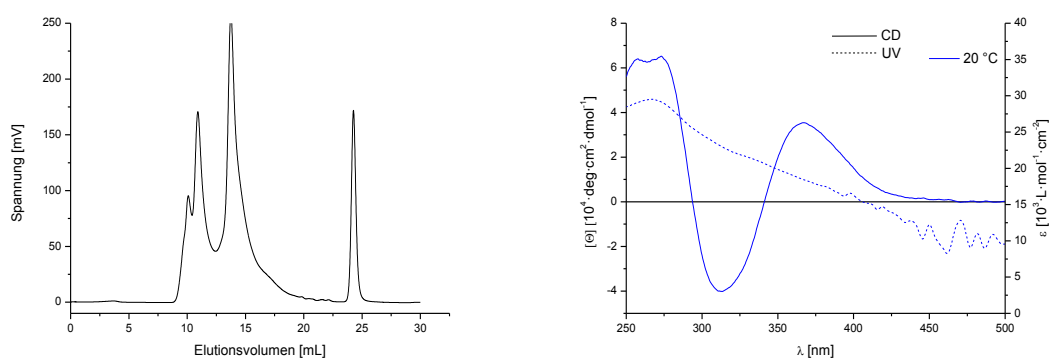


Abbildung 6.26: GP-Chromatogramm (links) und CD- und UV/Vis-Spektrum 20 °C (rechts, 3.23 mg/250 mL) von poly-**133-co-234**.

6.13.27 Copolymerisation von 4-Acetylenbenzoyl-L-valindecylester **133** und 4-(Ethynyl)-2'-(bis(4-(diphenylphosphino)phenyl)methanol-biphenyl-Borane-Komplex **269**

Nach **AAV8** wird aus 364 mg (0.94 mmol) 4-Acetylenbenzoyl-L-valindecylester **133** und 79 mg (0.10 mmol) 4-(Ethynyl)-2'-(bis(4-(diphenylphosphino)phenyl)methanol-biphenyl-Borane-Komplex **269** das Produkt poly-**133-co-269** als gelber Feststoff erhalten (387 mg, 87 %).

(SA-546)

^{31}P -NMR (CDCl_3 , 121 MHz, 300 K) δ (ppm) = 19.69 (m, vbr).

ORD ($c = 1.0$, CHCl_3): $[\alpha]_{589}^{20} = +447.5$ $[\alpha]_{579}^{20} = +468.5$ $[\alpha]_{546}^{20} = +589.4$

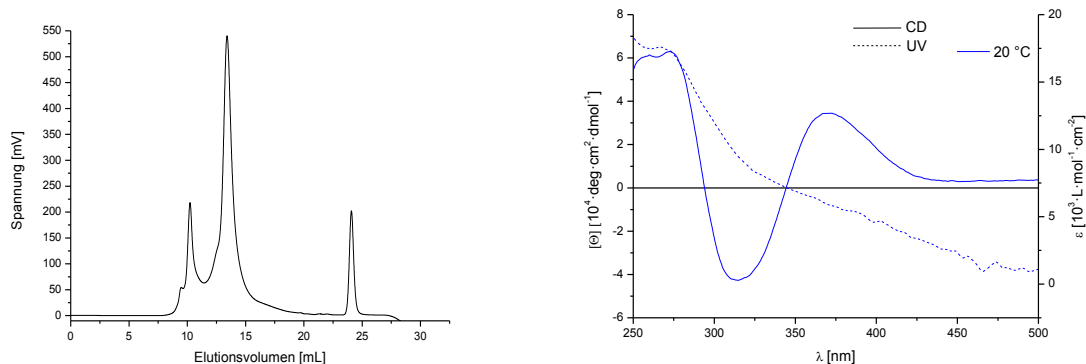


Abbildung 6.27: GP-Chromatogramm (links) und CD- und UV/Vis-Spektrum 20 °C (rechts, 3.47 mg/250 mL) von poly-**133-co-234**.

6.13.28 Polymerisation von 4-Acetylenbenzoyl-L-valin-4-diphenylphosphinobenzylester-Boran-Komplex **179**

Nach **AAV8** wird aus 533 mg (1.00 mmol) 4-Acetylenbenzoyl-L-valin-4-diphenylphosphinobenzylester-Boran-Komplex **179** das Produkt poly-**179** als gelblicher Feststoff erhalten (214 mg, 40 %).

(SA-548)

^{31}P -NMR (CDCl_3 , 121 MHz, 300 K) δ (ppm) = 20.52 (m, vbr).

ORD ($c = 1.0$, CHCl_3): $[\alpha]_{589}^{20} = +416.3$ $[\alpha]_{579}^{20} = +436.7$ $[\alpha]_{546}^{20} = +555.3$

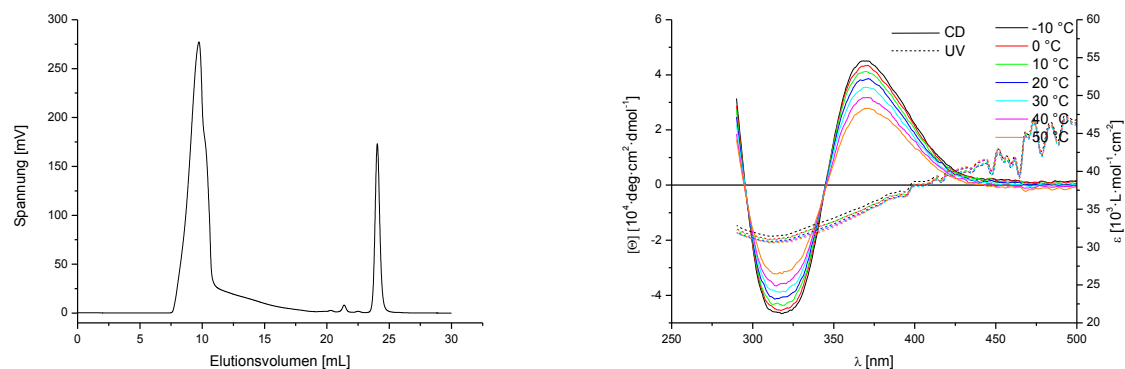


Abbildung 6.28: GP-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD- und UV/Vis-Spektrum (rechts, 3.14 mg/250 mL) von poly-**179**.

6.13.29 Copolymerisation von 4-Acetylenbenzoyl-L-valindecylester **133** und 2-Ethynyl-4'-diphenylphosphinobiphenyl-Boran-Komplex **243**

Nach **AAV8** wird aus 451 mg (1.17 mmol) 4-Acetylenbenzoyl-L-valindecylester **133** und 49 mg (0.13 mmol) 2-Ethynyl-4'-diphenylphosphinobiphenyl-Boran-Komplex **243** das Produkt poly-**133-co-243** als gelber Feststoff erhalten (410 mg, 82 %).

(SA-612)

^{31}P -NMR (CDCl_3 , 121 MHz, 300 K) Signal geht im Rauschen unter.

ORD ($c = 1.0$, CHCl_3): $[\alpha]_{589}^{20} = +534.0$ $[\alpha]_{579}^{20} = +564.5$ $[\alpha]_{546}^{20} = +720.5$

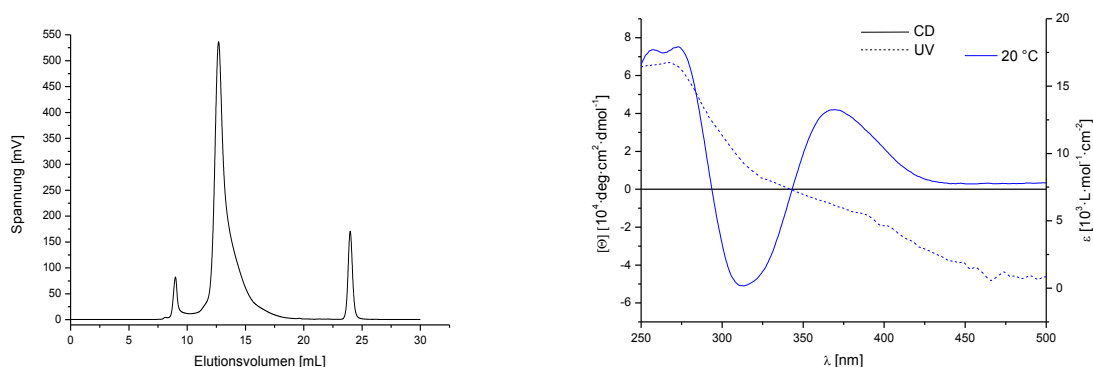


Abbildung 6.29: GP-Chromatogramm (links) und CD- und UV/Vis-Spektrum 20 °C (rechts, 3.60 mg/250 mL) von poly-**133-co-243**.

6.13.30 Copolymerisation von 4-Acetylenbenzoyl-L-valindecylester **133** und 2-Ethynyl-7-diphenylphosphino-9,9-diphenylfluoren-Boran-Komplex **277**

Nach **AAV8** wird aus 451 mg (1.17 mmol) 4-Acetylenbenzoyl-L-valindecylester **133** und 70 mg (0.13 mmol) 2-Ethynyl-7-diphenylphosphino-9,9-diphenylfluoren-Boran-Komplex **277** das Produkt poly-**133-co-277** als gelber Feststoff erhalten (471 mg, 90 %).

(SA-614)

^{31}P -NMR (CDCl_3 , 121 MHz, 300 K) δ (ppm) = 21.11 (m, vbr).

ORD ($c = 1.0$, CHCl_3): $[\alpha]_{589}^{20} = +547.7$ $[\alpha]_{579}^{20} = +576.5$ $[\alpha]_{546}^{20} = +729.0$

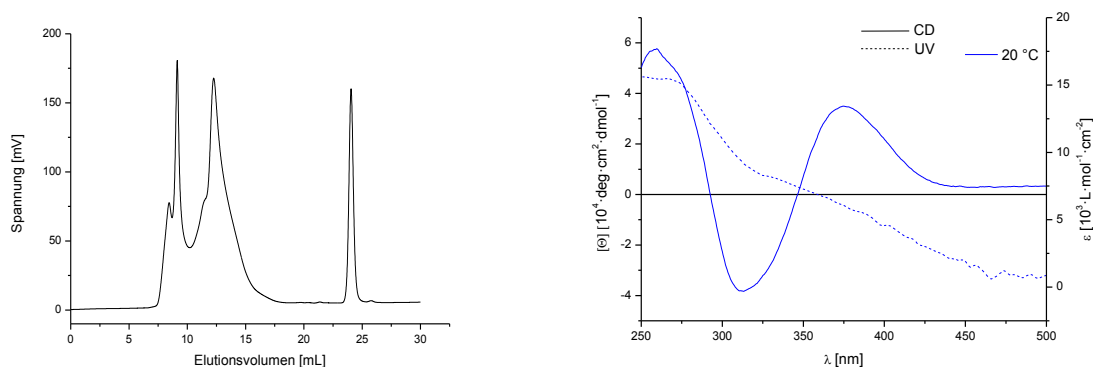


Abbildung 6.30: GP-Chromatogramm (links) und CD- und UV/Vis-Spektrum 20 °C (rechts, 3.54 mg/250 mL) von poly-**133-co-277**.

6.13.31 Copolymerisation von 4-Acetylenbenzoyl-D-valindecylester *ent*-**133** und 3-Diphenylphosphinophenylacetylen-Boran-Komplex **212**

Nach **AAV8** wird aus 451 mg (1.17 mmol) 4-Acetylenbenzoyl-D-valindecylester *ent*-**133** und 39 mg (0.13 mmol) 3-Diphenylphosphinophenylacetylen-Boran-Komplex **212** das Produkt poly-*ent*-**133-co-212** als gelber Feststoff erhalten (385 mg, 79 %).

(SA-627)

^{31}P -NMR (CDCl_3 , 121 MHz, 300 K) δ (ppm) = 20.77 (m, vbr).

ORD ($c = 1.0$, CHCl_3): $[\alpha]_{589}^{20} = -526.8$ $[\alpha]_{579}^{20} = -568.3$ $[\alpha]_{546}^{20} = -695.5$

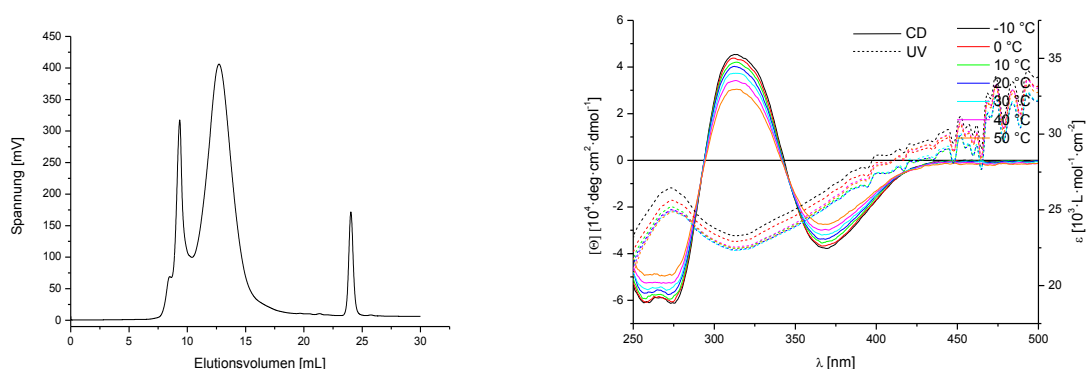


Abbildung 6.31: GP-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD- und UV/Vis-Spektrum (rechts, 3.18 mg/250 mL) von poly-*ent*-**133-co-212**.

6.13.32 Copolymerisation von 4-Acetylenbenzoyl-L-valinbenzylester **316** und 3-Diphenylphosphinophenylacetylen-Boran-Komplex **212**

Nach **AAV8** wird aus 392 mg (1.17 mmol) 4-Acetylenbenzoyl-L-valinbenzylester **316** und 39 mg (0.13 mmol) 3-Diphenylphosphinophenylacetylen-Boran-Komplex **212** das Produkt poly-**316-co-212** als gelber Feststoff erhalten (370 mg, 86 %).

(SA-628)

^{31}P -NMR (CDCl_3 , 121 MHz, 300 K) δ (ppm) = 20.75 (m, vbr).

ORD ($c = 1.0$, CHCl_3): $[\alpha]_{589}^{20} = +609.5$ $[\alpha]_{579}^{20} = +643.0$ $[\alpha]_{546}^{20} = +809.0$

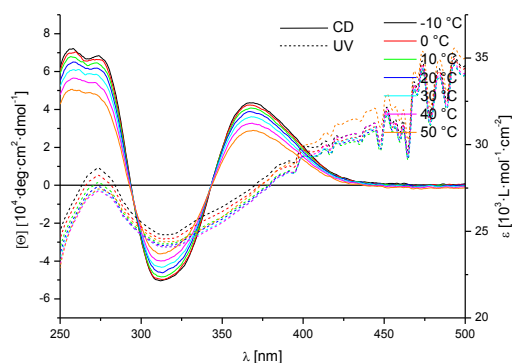
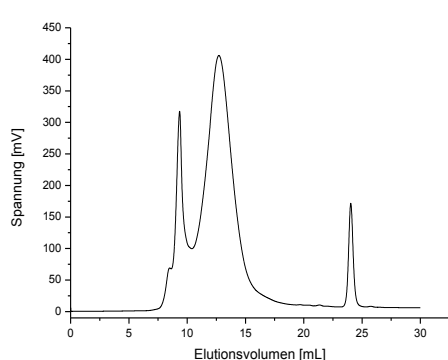


Abbildung 6.32: GP-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD- und UV/Vis-Spektrum (rechts, 2.79 mg/250 mL) von poly-**316-co-212**.

6.13.33 Copolymerisation von 4-Acetylenbenzoyl-L-tyrosindecylester **188** und 3-Diphenylphosphinophenylacetylen-Boran-Komplex **212**

Nach **AAV8** wird aus 526 mg (1.17 mmol) 4-Acetylenbenzoyl-L-tyrosindecylester **188** und 39 mg (0.13 mmol) 3-Diphenylphosphinophenylacetylen-Boran-Komplex **212** das Produkt poly-**188-co-212** als gelber Feststoff erhalten (412 mg, 73 %).

(SA-630)

^{31}P -NMR (CDCl_3 , 121 MHz, 300 K) δ (ppm) = 20.53 (m, vbr).

ORD ($c = 1.0$, CHCl_3): $[\alpha]_{589}^{20} = +271.0$ $[\alpha]_{579}^{20} = +280.5$ $[\alpha]_{546}^{20} = +357.3$

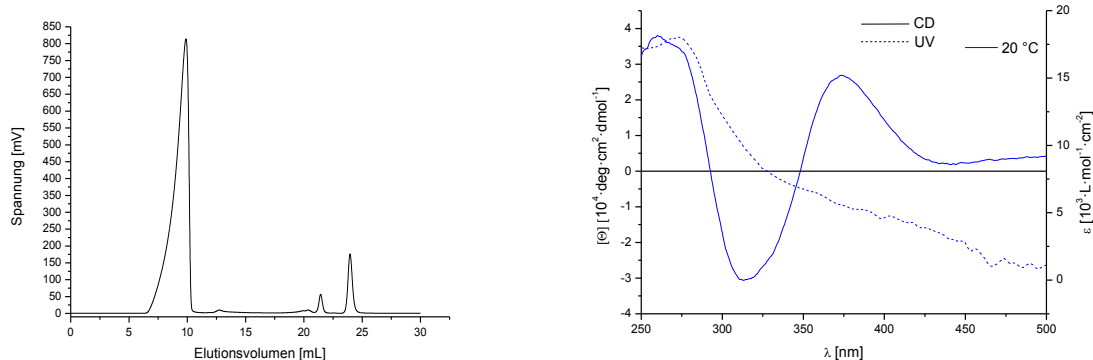


Abbildung 6.33: GP-Chromatogramm (links) und CD- und UV/Vis-Spektrum 20 °C (rechts, 3.24 mg/250 mL) von poly-188-co-212.

6.13.34 Copolymerisation von 4-Acetylenbenzoyl-L-valindecylester 133 und 2-Ethynyl-9,9-bis(4-diphenylphosphinophenyl)fluoren-Boran-Komplex 265

Nach AAV8 wird aus 416 mg (1.08 mmol) 4-Acetylenbenzoyl-L-valindecylester 133 und 89 mg (0.12 mmol) 2-Ethynyl-9,9-bis(4-diphenylphosphinophenyl)fluoren-Boran-Komplex 265 das Produkt poly-133-co-265 als gelber Feststoff erhalten (416 mg, 82 %).

(SA-633)

^{31}P -NMR (CDCl_3 , 121 MHz, 300 K) δ (ppm) = 19.71 (m, vbr).

ORD ($c = 1.0$, CHCl_3): $[\alpha]_{589}^{20} = +459.8$ $[\alpha]_{579}^{20} = +484.3$ $[\alpha]_{546}^{20} = +612.5$

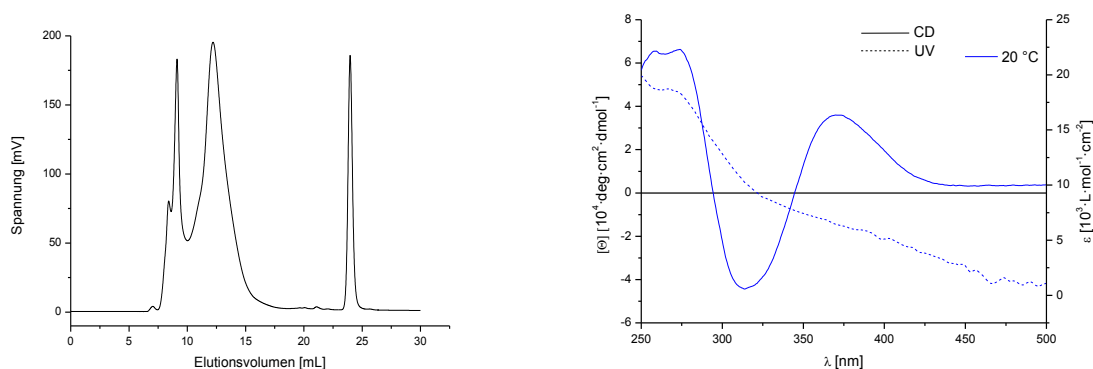


Abbildung 6.34: GP-Chromatogramm (links) und CD- und UV/Vis-Spektrum 20 °C (rechts, 3.60 mg/250 mL) von poly-133-co-265.

6.13.35 Copolymerisation von 2-Ethynyl-9,9-bis((s)-3,7-dimethyloctyl)fluoren **314** und 3-Diphenylphosphinophenylacetylen-Boran-Komplex **212**

Nach **AAV8** wird aus 551 mg (1.17 mmol) 2-Ethynyl-9,9-bis((s)-3,7-dimethyloctyl)fluoren **314** und 39 mg (0.13 mmol) 3-Diphenylphosphinophenylacetylen-Boran-Komplex **212** das Produkt poly-**314-co-212** als gelber Feststoff erhalten (178 mg, 30 %).

(SA-634)

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 121 MHz, 300 K) δ (ppm) = 20.85 (m, vbr).

ORD ($c = 1.0$, CHCl_3): $[\alpha]_{589}^{20} = +35.5$ $[\alpha]_{579}^{20} = +30.0$

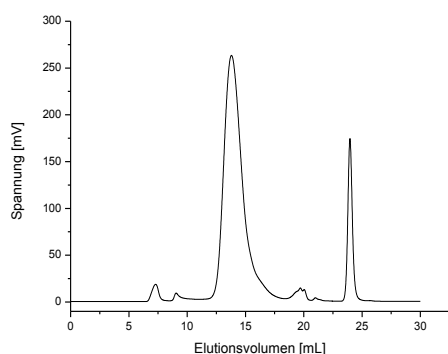


Abbildung 6.35: GP-Chromatogramm von poly-**314-co-212**.

6.13.36 Copolymerisation von 2-Ethynyl-9,9-bis((s)-3,7-dimethyloctyl)fluoren **314** und 2-Ethynyl-7-diphenylphosphino-9,9-dimethylfluoren-Boran-Komplex **251**

Nach **AAV8** wird aus 551 mg (1.17 mmol) 2-Ethynyl-9,9-bis((s)-3,7-dimethyloctyl)fluoren **314** und 54 mg (0.13 mmol) 2-Ethynyl-7-diphenylphosphino-9,9-dimethylfluoren-Boran-Komplex **251** das Produkt poly-**314-co-251** als gelber Feststoff erhalten (460 mg, 76 %).

(SA-635)

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 121 MHz, 300 K) δ (ppm) = 21.15 (m, vbr).

ORD ($c = 1.0$, CHCl_3): $[\alpha]_{589}^{20} = +16.0$ $[\alpha]_{579}^{20} = +12.5$

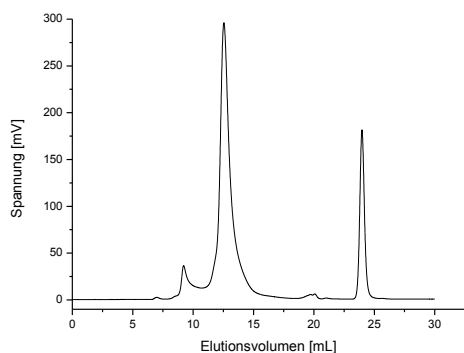


Abbildung 6.36: GP-Chromatogramm von poly-314-co-251.

6.13.37 Polymerisation von 4-Acetylenbenzoyl-O-4-diphenylphosphinobenzoyl-L-tyrosindecylester-Boran-Komplex 192

Nach AAV8 wird aus 977 mg (1.30 mmol) 4-Acetylenbenzoyl-O-4-diphenylphosphinobenzoyl-L-tyrosindecylester-Boran-Komplex **192** das Produkt poly-**192** (220 mg, 23 %) als gelber Feststoff erhalten.

(SA-636)

^{31}P -NMR (CDCl_3 , 121 MHz, 300 K) δ (ppm) = 21.34 (m, vbr).

ORD ($c = 1.0$, CHCl_3): $[\alpha]_{589}^{20} = -233.4$ $[\alpha]_{579}^{20} = -256.3$ $[\alpha]_{546}^{20} = -313.2$

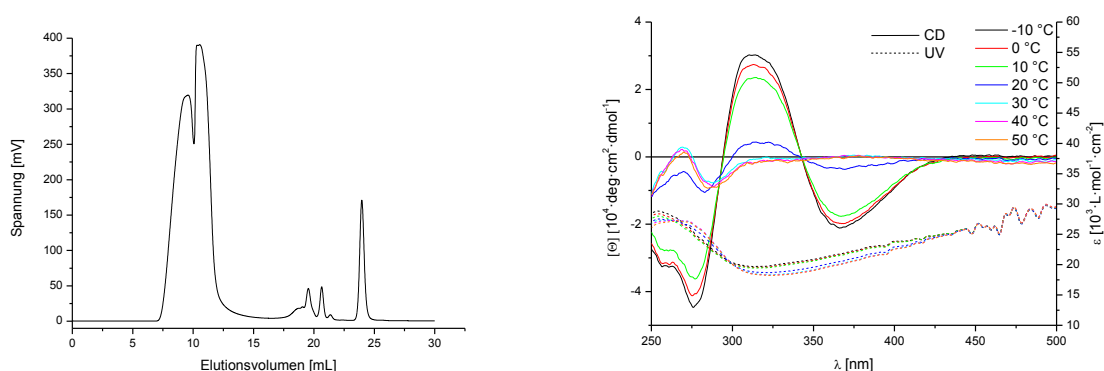


Abbildung 6.37: GP-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD- und UV/Vis-Spektrum (rechts, 3.26 mg/250 mL) von poly-**192**.

6.14 Übersicht dargestellte Monomere

6.14.1 Chirale Monomere auf Aminosäurebasis

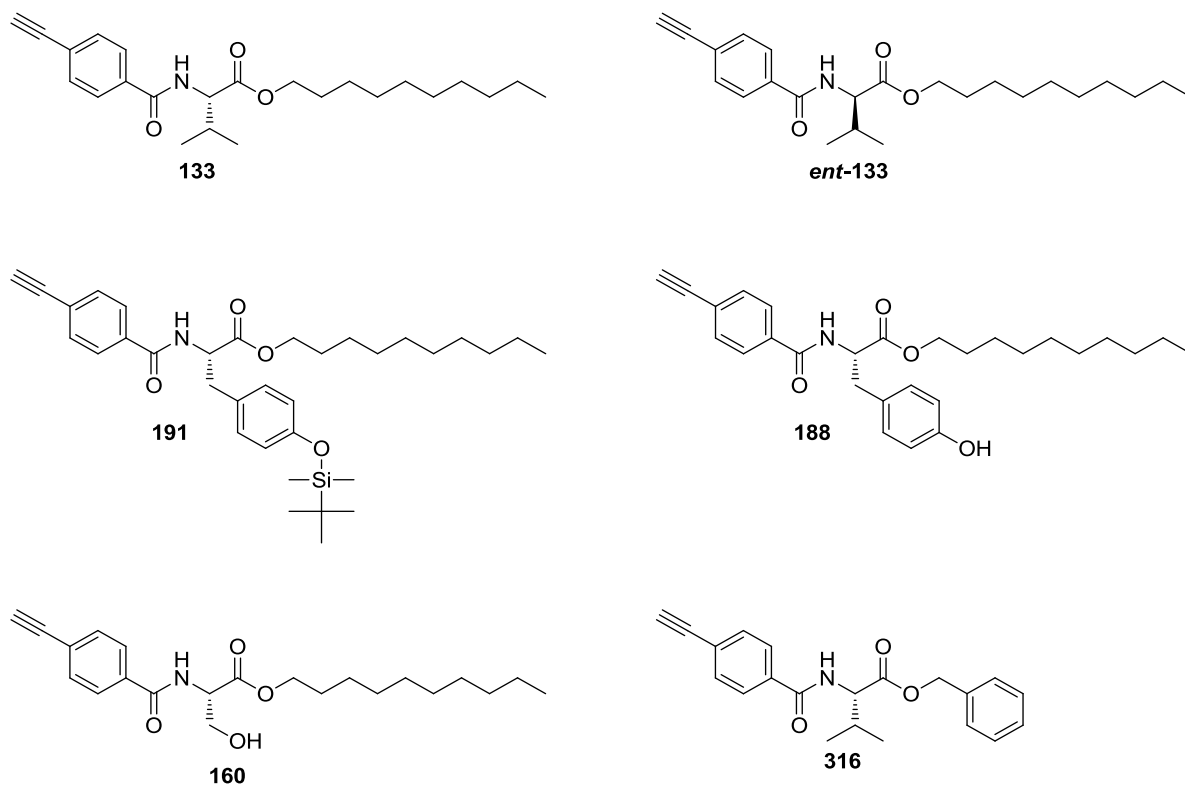


Abbildung 6.38: Übersicht der verwendeten chiralen Monomere auf Aminosäurebasis.

6.14.2 All-in-one Polymere (Aminosäuren)

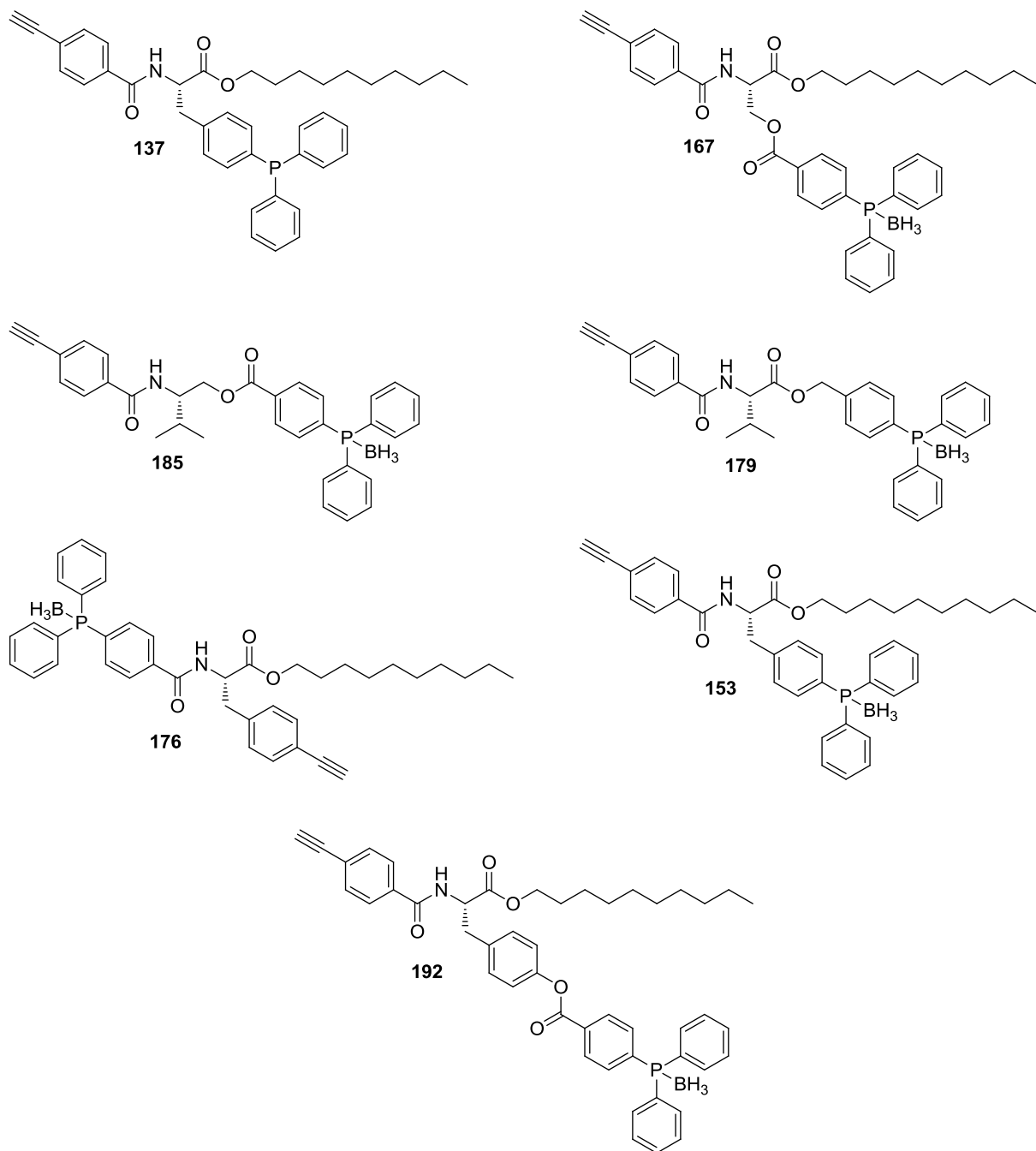


Abbildung 6.39: Übersicht der verwendeten all-in-one Monomere (Aminosäuren).

6.14.3 Achirale Monomere

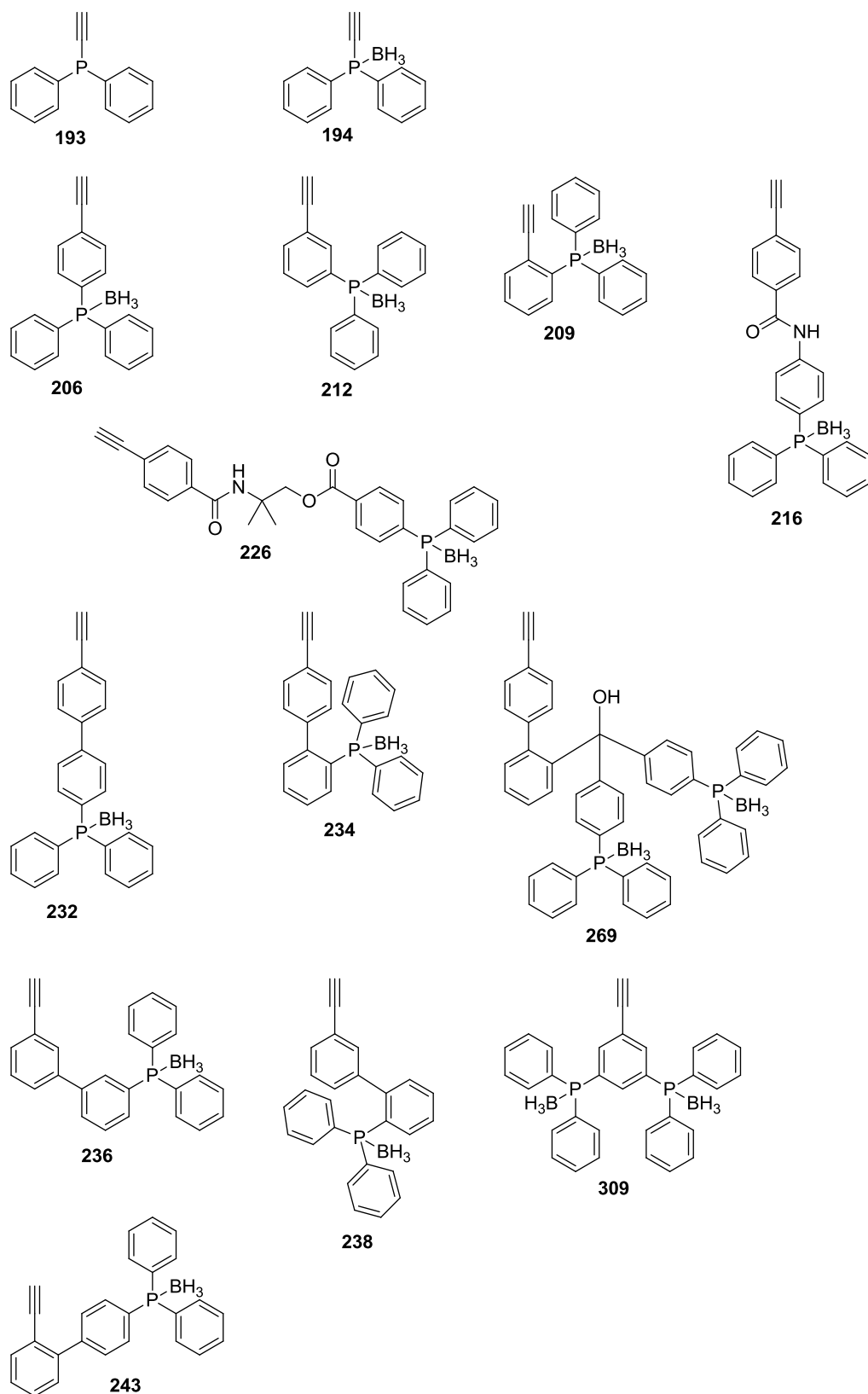


Abbildung 6.40: Übersicht der verwendeten achirale Monomere.

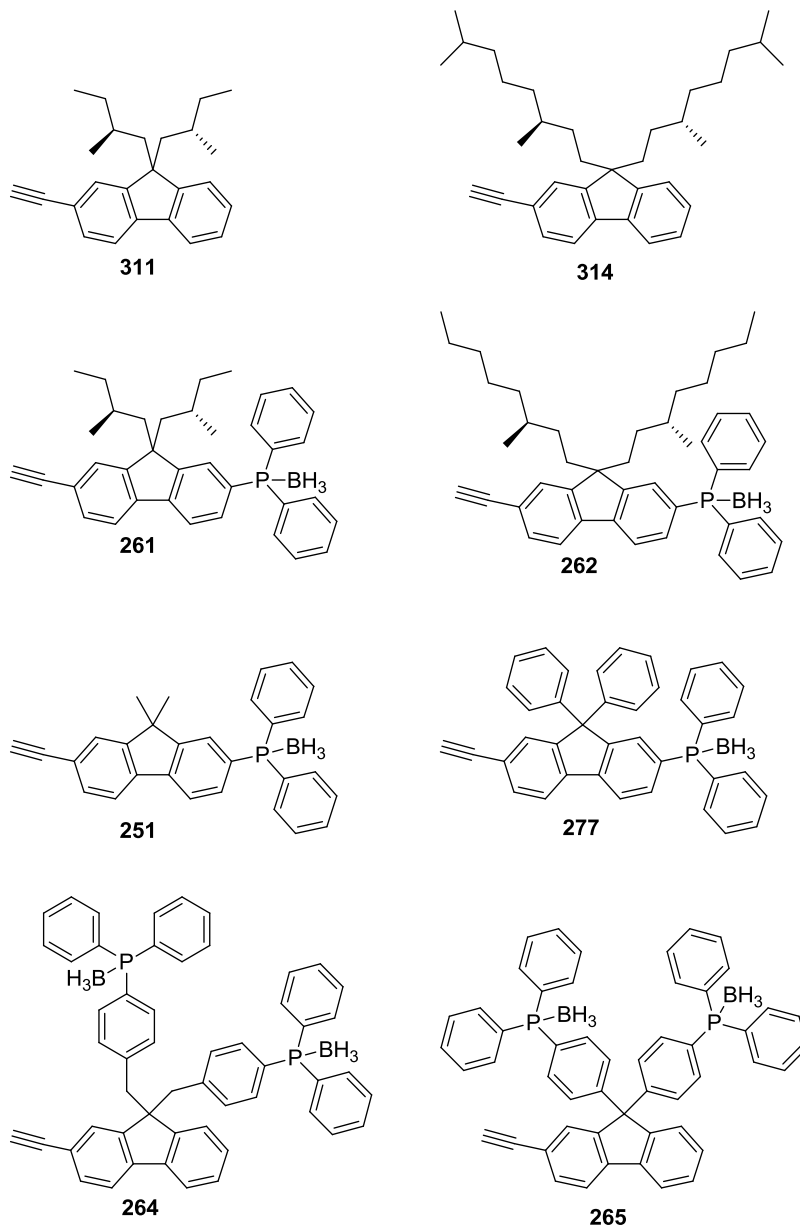


Abbildung 6.41: Übersicht der verwendeten Monomere (Fluoren).

6.15 Katalyseergebnisse

Tabelle 1: Übersicht der Ergebnisse der Katalysereaktionen (Hydrierung und allylische Substitution).

Polymer		Hydrierung ^[b]			Allylische Substitution ^[d]		
SA-	poly-[^{a]}	SA-	169 [%]	ee [%] ^[c]	SA-	25 [%]	ee [%] ^[e]
– ^[f]	-	339	82	0.0	364	89	-1.1
337 ^[g,h]	133	344	0	-	365	0	-
337 ^[f,h]	133	357	77	0.1	366	93	1.1
315	133-co-206 (90:10)	355	70	3.0	370	95	-3.1
316	133-co-206 (70:30)	359	74	3.3	371	97	-5.5
317	133-co-206 (50:50)	362	81	3.2	372	95	-4.5
336	133-co-216 (90:10)	402	93	3.4	405	93	7.8
385	133-co-216 (70:30)	403	84	3.8	406	96	4.0
386	133-co-216 (50:50)	404	87	2.9	407	89	13.9
418	133-co-185	443	87	2.2	433	85	2.7
419	133-co-226	444	89	6.9	434	82	2.4
429	133-co-212	442	92	0.0	432	93	18.4
484	133-co-232	491	83	-0.2	493	98	-0.3
486	133-co-251	492	74	7.8	494	96	16.5
527	133-co-264	555	85	1.0	553	96	-0.9
534	133-co-236	541	99	5.0	565	70	-2.5
536	133-co-234	542	0	-	540	97	-10.7
546	133-co-269	568	86	6.6	554	93	2.9
548	179	648	83	5.4	645	88	-1.1

612	133-co-243	618	88	-2.9	616	94	1.1
614	133-co-277	619	79	-1.5	617	93	1.1
627	<i>ent</i> - 133-co-212	-	-	-	637	88	-16.4
628	316-co-212	-	-	-	638	91	16.3
629	160-co-212	-	-	-	639	75	0.6
630	188-co-212	-	-	-	640	97	1.0
633	133-co-265	646	89	5.3	643	97	0.3
634	314-co-212	-	-	-	641	89	2.3
635	314-co-251	-	-	-	642	76	-7.6
636	192	647	90	30.0	644	97	0.3
254 ^[i]	mono- 192	651	92	-1.7	-	-	-

[a] 90:10 bei CoPo, falls nicht anders angegeben, [b] [Edukt]:[P]:[Rh(COD)₂BF₄] 100:2:1, [c] chirale HPLC, [d] [Edukt]:[P]:[[Pd(allyl)Cl]₂] 100:2.35:1, [e] chirales Shift-Reagemz, [f] P = PPh₃, [g] ohne P, [h] [Edukt]:[poly-**133**] 1:1 (bezogen auf die Wiederholungseinheit), [i] Monomer.

7 Literaturverzeichnis

- [1] I. Agranat, H. Caner, *Drug Discovery Today* **1999**, 4, 313-321.
- [2] R. Crossley, *Chirality and the Biological Activity of Drugs*, CRC Press, **1995**.
- [3] M. Eichelbaum, A. S. Gross, in *Advances in Drug Research*, Vol. 28 (Eds.: B. Testa, U. A. Meyer), Academic Press, **1996**, pp. 1-64.
- [4] T. Eriksson, S. Björkman, B. Roth, P. Höglund, *J. Pharm. Pharmacol.* **2000**, 52, 807-817.
- [5] T. Eriksson, S. Björkman, B. Roth, Å. Fyge, P. Höglund, *Chirality* **1995**, 7, 44-52.
- [6] M. Reist, P.-A. Carrupt, E. Francotte, B. Testa, *Chem. Res. Toxicol.* **1998**, 11, 1521-1528.
- [7] *Chirality* **1992**, 4, 338-340.
- [8] H. Caner, E. Groner, L. Levy, I. Agranat, *Drug Discovery Today* **2004**, 9, 105-110.
- [9] I. Agranat, S. R. Wainschein, E. Z. Zusman, *Nat. Rev. Drug Discovery* **2012**, 11, 972.
- [10] A. Calcaterra, I. D'Acquarica, *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2018**, 147, 323-340.
- [11] I. Agranat, S. R. Wainschein, *Drug Discovery Today* **2010**, 15, 163-170.
- [12] H. Bardsley, R. Gristwood, H. Baker, N. Watson, W. Nimmo, *Br. J. Clin. Pharmacol.* **1998**, 46, 245-249.
- [13] R. H. Foster, A. Markham, *Drugs* **2000**, 59, 551-579.
- [14] G. Beck, *Synlett* **2002**, 2002, 0837-0850.
- [15] John M. Keith, Jay F. Larrow, Eric N. Jacobsen, *Adv. Synth. Catal.* **2001**, 343, 5-26.
- [16] F. F. Huerta, A. B. E. Minidis, J.-E. Backvall, *Chem. Soc. Rev.* **2001**, 30, 321-331.
- [17] M. Reggelin, *Nachrichten aus Chemie, Technik und Laboratorium* **1997**, 45, 789-793.
- [18] W. A. Nugent, T. V. RajanBabu, M. J. Burk, *Science* **1993**, 259, 479-483.
- [19] R. Noyori, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2008-2022.
- [20] D. J. Ager, I. Prakash, D. R. Schaad, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 835-876.
- [21] M. Breuer, K. Ditrach, T. Habicher, B. Hauer, M. Keßeler, R. Stürmer, T. Zelinski, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 788-824.
- [22] P. I. Dalko, L. Moisan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 5138-5175.
- [23] "Pressemitteilung: Der Nobelpreis in Chemie 2001". *Nobelprize.org*. Nobel Media AB **2014**. Web. 20 Nov 2017.
<http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2001/press-ge.html.
- [24] T. P. Yoon, E. N. Jacobsen, *Science* **2003**, 299, 1691-1693.
- [25] T. P. Dang, H. B. Kagan, *Journal of the Chemical Society D: Chemical Communications* **1971**, 481.
- [26] A. Miyashita, A. Yasuda, H. Takaya, K. Toriumi, T. Ito, T. Souchi, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7932-7934.
- [27] W. Zhang, T. Kida, Y. Nakatsuji, I. Ikeda, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 7995-7998.
- [28] M. T. Reetz, E. W. Beuttenmüller, R. Goddard, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 3211-3214.
- [29] M. T. Reetz, S. Sostmann, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 603, 105-109.
- [30] A. Urbano, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 3986-3989.
- [31] P. Aillard, A. Voituriez, A. Marinetti, *Dalton Trans.* **2014**, 43, 15263-15278.
- [32] Q.-H. Fan, Y.-M. Li, A. S. C. Chan, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3385-3465.
- [33] D. E. Bergbreiter, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3345-3384.
- [34] M. Reggelin, *Nachrichten aus Chemie, Technik und Laboratorium* **1997**, 45, 1196-1201.
- [35] C. Bolm, C. L. Dinter, A. Seger, H. Höcker, J. Brozio, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 5730-5731.
- [36] C. Bolm, C. Tanyeli, A. Grenz, C. L. Dinter, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, 344, 649-656.

- [37] J. Svara, N. Weferling, T. Hofmann, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2000**.
- [38] J. L. Methot, W. R. Roush, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 1035-1050.
- [39] A. Marinetti, A. Voituriez, *Synlett* **2010**, *2010*, 174-194.
- [40] H. Fernández-Pérez, P. Etayo, A. Panossian, A. Vidal-Ferran, *Chemical Reviews* **2011**, *111*, 2119-2176.
- [41] D. W. Allen, in *Organophosphorus Chemistry: Volume 43, Vol. 43*, The Royal Society of Chemistry, **2014**, pp. 1-51.
- [42] I. P. Beletskaya, M. A. Kazankova, *Russian Journal of Organic Chemistry* **2002**, *38*, 1391-1430.
- [43] L. Horner, H. Winkler, A. Rapp, A. Mentrup, H. Hoffmann, P. Beck, *Tetrahedron Lett.* **1961**, *2*, 161-166.
- [44] W. Tang, X. Zhang, *Chemical Reviews* **2003**, *103*, 3029-3070.
- [45] K. J. Brown, M. S. Berry, K. C. Waterman, D. Lingenfelter, J. R. Murdoch, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4717-4723.
- [46] T. Yamamoto, Y. Akai, Y. Nagata, M. Sugimoto, *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50*, 8844-8847.
- [47] T. Yamamoto, M. Sugimoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 539-542.
- [48] D. B. G. Williams, P. D. R. Kotze, A. C. Ferreira, C. W. Holzappel, *Journal of the Iranian Chemical Society* **2011**, *8*, 240-246.
- [49] J. Bayardon, H. Laureano, V. Diemer, M. Dutartre, U. Das, Y. Rousselin, J.-C. Henry, F. Colobert, F. R. Leroux, S. Jugé, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 5759-5769.
- [50] M. Ohff, J. Holz, M. Quirnbach, A. Börner, *Synthesis* **1998**, *1998*, 1391-1415.
- [51] L. McKinstry, J. J. Overberg, C. Soubra-Ghaoui, D. S. Walsh, K. A. Robins, T. T. Toto, J. L. Toto, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 2261-2263.
- [52] M. Van Overschelde, E. Vervecken, S. G. Modha, S. Cogen, E. Van der Eycken, J. Van der Eycken, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 6410-6415.
- [53] G. C. Lloyd-Jones, N. P. Taylor, *Chemistry – A European Journal* **2015**, *21*, 5423-5428.
- [54] M. Reggelin, S. Dörr, M. Klußmann, M. Schultz, M. Holbach, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2004**, *101*, 5461-5466.
- [55] E. Yashima, K. Maeda, H. Iida, Y. Furusho, K. Nagai, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 6102-6211.
- [56] M. M. Green, M. P. Reidy, R. D. Johnson, G. Darling, D. J. O'Leary, G. Willson, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6452-6454.
- [57] M. M. Green, B. A. Garetz, B. Munoz, H. Chang, S. Hoke, R. G. Cooks, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4181-4182.
- [58] Y. Okamoto, K. Hatada, *J. Liq. Chromatogr.* **1986**, *9*, 369-384.
- [59] O. Yoshio, Y. Eiji, I. Motoshi, H. Koichi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, *61*, 255-259.
- [60] J. Shen, Y. Okamoto, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 1094-1138.
- [61] M. Dama, S. Berger, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 241-243.
- [62] N.-C. Meyer, A. Krupp, V. Schmidts, C. M. Thiele, M. Reggelin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8334-8338.
- [63] A. Krupp, M. Reggelin, *Magn. Reson. Chem.* **2012**, *50*, S45-S52.
- [64] L. Arnold, A. Marx, C. M. Thiele, M. Reggelin, *Chemistry – A European Journal* **2010**, *16*, 10342-10346.
- [65] R. Malin, W. Svenja, K. M. R. M., R. Michael, L. Burkhard, *Chemistry – A European Journal* **2017**, *23*, 13351-13359.
- [66] T. Miyabe, Y. Hase, H. Iida, K. Maeda, E. Yashima, *Chirality* **2009**, *21*, 44-50.
- [67] R. P. Megens, G. Roelfes, *Chemistry – A European Journal* **2011**, *17*, 8514-8523.
- [68] J. J. L. M. Cornelissen, A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, N. A. J. M. Sommerdijk, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 4039-4070.

- [69] Y. Okamoto, K. Suzuki, K. Ohta, K. Hatada, H. Yuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4763-4765.
- [70] Y. Okamoto, M. Nishikawa, T. Nakano, E. Yashima, K. Hatada, *Macromolecules* **1995**, *28*, 5135-5138.
- [71] C. Ren, C. Chen, F. Xi, T. Nakano, Y. Okamoto, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1993**, *31*, 2721-2728.
- [72] Y. Okamoto, T. Nakano, T. Fukuoka, K. Hatada, *Polymer Bulletin* **1991**, *26*, 259-264.
- [73] Y. Okamoto, E. Yashima, M. Ishikura, K. Hatada, *Polymer Journal* **1987**, *19*, 1183.
- [74] C. Chen, Y. Yang, F. Xi, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2001**, *39*, 430-436.
- [75] M. Schultz, Dissertation, Technische Universität Darmstadt (Darmstadt), **2002**.
- [76] M. Reggelin, M. Schultz, M. Holbach, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1614-1617.
- [77] C. Ren, C. Chen, F. Xi, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1998**, *36*, 2127-2133.
- [78] M. Holbach, Dissertation, Technische Universität Darmstadt (Darmstadt), **2003**.
- [79] D. Gust, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 1535-1547.
- [80] K. Mislow, *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9*, 26-33.
- [81] F. Millich, *Chem. Rev.* **1972**, *72*, 101-113.
- [82] W. Drenth, R. J. M. Nolte, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 30-35.
- [83] R. J. M. Nolte, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, *23*, 11-19.
- [84] G. A. Metselaar, J. J. L. M. Cornelissen, A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1990-1993.
- [85] E. Schwartz, M. Koepf, H. J. Kitto, R. J. M. Nolte, A. E. Rowan, *Polymer Chemistry* **2011**, *2*, 33-47.
- [86] K. Onitsuka, T. Mori, M. Yamamoto, F. Takei, S. Takahashi, *Macromolecules* **2006**, *39*, 7224-7231.
- [87] K. Onitsuka, M. Yamamoto, T. Mori, F. Takei, S. Takahashi, *Organometallics* **2006**, *25*, 1270-1278.
- [88] T. Kajitani, K. Okoshi, S.-i. Sakurai, J. Kumaki, E. Yashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 708-709.
- [89] T. Kajitani, K. Okoshi, E. Yashima, *Macromolecules* **2008**, *41*, 1601-1611.
- [90] H. Onouchi, K. Okoshi, T. Kajitani, S.-i. Sakurai, K. Nagai, J. Kumaki, K. Onitsuka, E. Yashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 229-236.
- [91] A. J. Naaktgeboren, R. J. M. Nolte, W. Drenth, *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas* **1978**, *97*, 112-115.
- [92] A. J. Naaktgeboren, R. J. M. Nolte, W. Drenth, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3350-3354.
- [93] P. Chen, X. Su, W. Zhou, Y. Xiao, J. Zhang, *Tetrahedron* **2016**, *72*, 2700-2706.
- [94] L. Zhou, L. Shen, J. Huang, N. Liu, Y.-Y. Zhu, Z.-Q. Wu, *Chin. J. Polym. Sci.* **2017**.
- [95] Y. Ito, E. Ihara, M. Hirai, H. Ohsaki, A. Ohnishi, M. Murakami, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 403.
- [96] T. Yamada, H. Noguchi, Y. Nagata, M. Suginome, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2010**, *48*, 898-904.
- [97] Y. Nagata, Y.-Z. Ke, M. Suginome, *Chem. Lett.* **2014**, *44*, 53-55.
- [98] Y. Ito, E. Ihara, T. Uesaka, M. Murakami, *Macromolecules* **1992**, *25*, 6711-6713.
- [99] Y. Yoshinaga, T. Yamamoto, M. Suginome, *ACS Macro Lett.* **2017**, *6*, 705-710.
- [100] Y. Ito, E. Ihara, T. Uesaka, M. Murakami, *Macromolecules* **1992**, *25*, 6711-6713.
- [101] Y. Ito, E. Ihara, M. Murakami, M. Shiro, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6446-6447.
- [102] Y. Ito, E. Ihara, M. Murakami, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1508-1510.
- [103] Y. Ito, Y. Kojima, M. Murakami, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 8279-8282.
- [104] Y. Ito, T. Ohara, R. Shima, M. Suginome, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9188-9189.

- [105] Y. Ito, T. Miyake, S. Hatano, R. Shima, T. Ohara, M. Sugimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11880-11893.
- [106] M. Sugimoto, S. Collet, Y. Ito, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 351-354.
- [107] M. Sugimoto, T. Yamamoto, Y. Nagata, *Journal of Synthetic Organic Chemistry, Japan* **2015**, *73*, 1141-1155.
- [108] T. Yamada, Y. Nagata, M. Sugimoto, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2010**, *46*, 4914-4916.
- [109] Y. Nagata, T. Yamada, T. Adachi, Y. Akai, T. Yamamoto, M. Sugimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10104-10113.
- [110] Y. Nagata, R. Takeda, M. Sugimoto, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2015**, *51*, 11182-11185.
- [111] T. Yamamoto, M. Sugimoto, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 539-542.
- [112] T. Yamamoto, T. Yamada, Y. Nagata, M. Sugimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7899-7901.
- [113] T. Yamamoto, Y. Akai, Y. Nagata, M. Sugimoto, *Angew Chem Int Ed Engl* **2011**, *50*, 8844-8847.
- [114] Y.-Z. Ke, Y. Nagata, T. Yamada, M. Sugimoto, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 9333-9337.
- [115] M. Reggelin, J. Scholz, M. Hamburger, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2009**, *47*, 4830-4839.
- [116] M. Hamburger, Dissertation, Technische Universität Darmstadt (Darmstadt), **2009**.
- [117] J. Scholz, Dissertation, Technische Universität Darmstadt (Darmstadt), **2012**.
- [118] J. Scholz, M. Reggelin, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2015**, *53*, 1320-1329.
- [119] V. E. Shashoua, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 3156-3156.
- [120] V. E. Shashoua, W. Sweeny, R. F. Tietz, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 866-873.
- [121] S. Mayer, R. Zentel, *Prog. Polym. Sci.* **2001**, *26*, 1973-2013.
- [122] T. E. Patten, B. M. Novak, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5065-5066.
- [123] T. E. Patten, B. M. Novak, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1906-1916.
- [124] S. Ozaki, *Chem. Rev.* **1972**, *72*, 457-496.
- [125] Y. Okamoto, Y. Nagamura, K. Hatada, C. Khatri, M. M. Green, *Macromolecules* **1992**, *25*, 5536-5538.
- [126] K. Maeda, Y. Okamoto, *Macromolecules* **1998**, *31*, 1046-1052.
- [127] K. Ute, T. Asai, Y. Fukunishi, K. Hatada, *Polymer Journal* **1995**, *27*, 445.
- [128] M. Goodman, S.-c. Chen, *Macromolecules* **1970**, *3*, 398-402.
- [129] M. M. Green, C. Andreola, B. Munoz, M. P. Reidy, K. Zero, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4063-4065.
- [130] M. M. Green, N. C. Peterson, T. Sato, A. Teramoto, R. Cook, S. Lifson, *Science* **1995**, *268*, 1860-1866.
- [131] G. Maxein, R. Zentel, *Macromolecules* **1995**, *28*, 8438-8440.
- [132] D. Pijper, M. G. Jongejan, A. Meetsma, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4541-4552.
- [133] K. Maeda, Y. Okamoto, *Macromolecules* **1998**, *31*, 5164-5166.
- [134] M. Klußmann, Dissertation, Technische Universität Darmstadt (Darmstadt), **2004**.
- [135] A. Goodwin, B. M. Novak, *Macromolecules* **1994**, *27*, 5520-5522.
- [136] K. Schlögl, H. Mechtler, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1966**, *5*, 596-596.
- [137] A. Williams, I. T. Ibrahim, *Chem. Rev.* **1981**, *81*, 589-636.
- [138] J. G. Kennemur, B. M. Novak, *Polymer* **2011**, *52*, 1693-1710.
- [139] D. S. Schlitzer, B. M. Novak, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2196-2197.
- [140] K. Shibayama, S. W. Seidel, B. M. Novak, *Macromolecules* **1997**, *30*, 3159-3163.

- [141] J. G. Kennemur, J. B. Clark, G. Tian, B. M. Novak, *Macromolecules (Washington, DC, U. S.)* **2010**, *43*, 1867-1873.
- [142] J. F. Reuther, M. P. Bhatt, G. Tian, B. L. Batchelor, R. Campos, B. M. Novak, *Macromolecules (Washington, DC, U. S.)* **2014**, *47*, 4587-4595.
- [143] J. F. Reuther, D. A. Siriwardane, R. Campos, B. M. Novak, *Macromolecules (Washington, DC, U. S.)* **2015**, *48*, 6890-6899.
- [144] J. F. Reuther, D. A. Siriwardane, O. V. Kulikov, B. L. Batchelor, R. Campos, B. M. Novak, *Macromolecules (Washington, DC, U. S.)* **2015**, *48*, 3207-3216.
- [145] J. Budhathoki-Uprety, B. M. Novak, *Macromolecules (Washington, DC, U. S.)* **2011**, *44*, 5947-5954.
- [146] J. Budhathoki-Uprety, B. M. Novak, *Polymer* **2010**, *51*, 2140-2146.
- [147] J. G. Kennemur, J. D. DeSousa, J. D. Martin, B. M. Novak, *Macromolecules (Washington, DC, U. S.)* **2011**, *44*, 5064-5067.
- [148] J. Budhathoki-Uprety, J. F. Reuther, B. M. Novak, *Macromolecules (Washington, DC, U. S.)* **2012**, *45*, 8155-8165.
- [149] G. M. G. Natta, P. Corradini, *Att. accad. nazl. Lincei Rend. Classe sci. fis. mat. e. nat* **1958**, *25*, 3-12.
- [150] F. Ciardelli, E. Benedetti, O. Pieroni, *Die Makromolekulare Chemie* **1967**, *103*, 1-18.
- [151] J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 745-754.
- [152] T. Masuda, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2007**, *45*, 165-180.
- [153] M. Shiotsuki, F. Sanda, T. Masuda, *Polymer Chemistry* **2011**, *2*, 1044-1058.
- [154] C. I. Simionescu, V. Percec, S. Dumitrescu, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **1977**, *15*, 2497-2509.
- [155] C. I. Simionescu, V. Percec, *Prog. Polym. Sci.* **1982**, *8*, 133-214.
- [156] H. Nishide, T. Kaneko, M. Igarashi, E. Tsuchida, N. Yoshioka, P. M. Lahti, *Macromolecules* **1994**, *27*, 3082-3086.
- [157] V. Percec, J. G. Rudick, *Macromolecules* **2005**, *38*, 7241-7250.
- [158] T. Masuda, N. Sasaki, T. Higashimura, *Macromolecules* **1975**, *8*, 717-721.
- [159] P. Jean-Louis Hérisson, Y. Chauvin, *Die Makromolekulare Chemie* **1971**, *141*, 161-176.
- [160] M. G. Mayershofer, O. Nuyken, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2005**, *43*, 5723-5747.
- [161] Z. Ke, S. Abe, T. Ueno, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7926-7941.
- [162] J. Liu, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5799-5867.
- [163] B. Z. Tang, W. H. Poon, S. M. Leung, W. H. Leung, H. Peng, *Macromolecules* **1997**, *30*, 2209-2212.
- [164] S. Ohsawa, S. Sakurai, K. Nagai, M. Banno, K. Maeda, J. Kumaki, E. Yashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 108-114.
- [165] K. Okoshi, S.-i. Sakurai, S. Ohsawa, J. Kumaki, E. Yashima, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 8173-8176.
- [166] M. Dama, S. Berger, *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 6439-6442.
- [167] S. Ohsawa, S.-i. Sakurai, K. Nagai, K. Maeda, J. Kumaki, E. Yashima, *Polymer Journal* **2011**, *44*, 42.
- [168] K. Okoshi, K. Sakajiri, J. Kumaki, E. Yashima, *Macromolecules* **2005**, *38*, 4061-4064.
- [169] L. Liu, Q. Long, T. Aoki, G. Zhang, T. Kaneko, M. Teraguchi, C. Zhang, Y. Wang, *Chirality* **2015**, *27*, 454-458.
- [170] X. A. Zhang, M. R. Chen, H. Zhao, Y. Gao, Q. Wei, S. Zhang, A. Qin, J. Z. Sun, B. Z. Tang, *Macromolecules* **2011**, *44*, 6724-6737.
- [171] A. Xu, T. Masuda, A. Zhang, *Polymer Reviews* **2016**, 1-21.
- [172] E. Yashima, K. Maeda, *Macromolecules (Washington, DC, U. S.)* **2008**, *41*, 3-12.
- [173] E. Yashima, T. Matsushima, Y. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11596-11597.
- [174] E. Yashima, T. Matsushima, Y. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6345-6359.

- [175] H. Onouchi, D. Kashiwagi, K. Hayashi, K. Maeda, E. Yashima, *Macromolecules* **2004**, 37, 5495-5503.
- [176] T. Hasegawa, K. Maeda, H. Ishiguro, E. Yashima, *Polymer Journal* **2006**, 38, 912.
- [177] K. Terada, T. Masuda, F. Sanda, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2009**, 47, 4971-4981.
- [178] L. M. Takata, H. Iida, K. Shimomura, K. Hayashi, A. A. dos Santos, E. Yashima, *Macromol. Rapid Commun.* **2015**, 36, 2047-2054.
- [179] S. Fumio, A. Hitoshi, M. Toshio, *Chem. Lett.* **2005**, 34, 1642-1643.
- [180] A. M. Breul, J. Kübel, B. Häupler, C. Friebe, M. D. Hager, A. Winter, B. Dietzek, U. S. Schubert, *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, 35, 747-751.
- [181] K. Kanki, Y. Misumi, T. Masuda, *Macromolecules* **1999**, 32, 2384-2386.
- [182] G. M. Miyake, H. Iida, H.-Y. Hu, Z. Tang, E. Y. X. Chen, E. Yashima, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2011**, 49, 5192-5198.
- [183] H.-B. Kraatz, A. Pletsch, *Tetrahedron: Asymmetry* **2000**, 11, 1617-1621.
- [184] A. Agarkov, S. Greenfield, D. Xie, R. Pawlick, G. Starkey, S. R. Gilbertson, *Peptide Science* **2006**, 84, 48-73.
- [185] D. V. Krupenya, P. A. Snegurov, E. V. Grachova, V. V. Gurzhiy, S. P. Tunik, A. S. Melnikov, P. Y. Serdobintsev, E. G. Vlakh, E. S. Sinitsyna, T. B. Tennikova, *Inorganic Chemistry* **2013**, 52, 12521-12528.
- [186] H. Lei, M. S. Stoakes, A. W. Schwabacher, K. P. B. Herath, J. Lee, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 4206-4210.
- [187] D. Zhang, C. Ren, W. Yang, J. Deng, *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, 33, 652-657.
- [188] K. A. Günay, P. Theato, H.-A. Klok, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2013**, 51, 1-28.
- [189] S. Tasan, O. Zava, B. Bertrand, C. Bernhard, C. Goze, M. Picquet, P. Le Gendre, P. Harvey, F. Denat, A. Casini, E. Bodio, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 6102-6109.
- [190] A. Kreiter, Dissertation, Technische Universität Darmstadt (Darmstadt), **2017**.
- [191] Y. Misumi, T. Masuda, *Macromolecules* **1998**, 31, 7572-7573.
- [192] J. Sprinz, G. Helmchen, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 1769-1772.
- [193] C. Bolm, L. Xiao, L. Hintermann, T. Focken, G. Raabe, *Organometallics* **2004**, 23, 2362-2369.
- [194] N. Riegel, C. Darcel, O. Stéphan, S. Jugé, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 567, 219-233.
- [195] G. Ieronimo, A. Mondelli, F. Tibiletti, A. Maspero, G. Palmisano, S. Galli, S. Tollari, N. Masciocchi, K. M. Nicholas, S. Tagliapietra, G. Cravotto, A. Penoni, *Tetrahedron* **2013**, 69, 10906-10920.
- [196] S. Pican, A.-C. Gaumont, *Chem. Commun.* **2005**, 0, 2393-2395.
- [197] S. Ortial, J.-L. Montchamp, *Org. Lett.* **2011**, 13, 3134-3137.
- [198] E. A. Slutsky Smith, G. Molev, M. Botoshansky, M. Gandelman, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2011**, 47, 319-321.
- [199] J. Liu, R. Zheng, Y. Tang, M. Häussler, J. W. Y. Lam, A. Qin, M. Ye, Y. Hong, P. Gao, B. Z. Tang, *Macromolecules* **2007**, 40, 7473-7486.
- [200] S. Urgaonkar, J. G. Verkade, *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 5752-5755.
- [201] G. Zhang, *Synlett* **2005**, 2005, 619-622.
- [202] Y. Liang, Y.-X. Xie, J.-H. Li, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 379-381.
- [203] F. N. Ngassa, E. A. Lindsey, B. E. Haines, *Tetrahedron* **2009**, 65, 4085-4091.
- [204] D. N. Sawant, P. J. Tambade, Y. S. Wagh, B. M. Bhanage, *Tetrahedron Lett.* **2010**, 51, 2758-2761.
- [205] T. He, L. L. Wu, X. L. Fu, H. Y. Fu, H. Chen, R. X. Li, *Chin. Chem. Lett.* **2011**, 22, 1175-1178.
- [206] S. S. Gunatilleke, A. M. Barrios, *J. Inorg. Biochem.* **2008**, 102, 555-563.
- [207] T. Ooi, E. Tayama, M. Yamada, K. Maruoka, *Synlett* **1999**, 6, 729-730.

- [208] C. Kolano, K. Gomann, W. Sander, *European Journal of Organic Chemistry* **2004**, 2004, 4167-4176.
- [209] A. Mukherjee, K. Pati, R.-S. Liu, *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 6311-6314.
- [210] J. R. Kuttner, G. Hilt, *Macromolecules* **2014**, 47, 5532-5541.
- [211] J. J. Peterson, M. Werre, Y. C. Simon, E. B. Coughlin, K. R. Carter, *Macromolecules* **2009**, 42, 8594-8598.
- [212] C. Nacci, A. Viertel, S. Hecht, L. Grill, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 13724-13728.
- [213] Y. Hu, Z. Zhao, X. Bai, X. Yuan, X. Zhang, T. Masuda, *RSC Advances* **2014**, 4, 55179-55186.
- [214] R. Fabio, V. Thierry, K. Guy, D. C. Lieven, Toyota Jidosha K. K., Japan; Katholieke Universiteit Leuven . **2012**, p. 45pp.
- [215] R. Abbel, M. Wolffs, R. A. A. Bovee, J. L. J. van Dongen, X. Lou, O. Henze, W. J. Feast, E. W. Meijer, A. P. H. J. Schenning, *Advanced Materials* **2009**, 21, 597-602.
- [216] L. Liu, W.-Y. Wong, Y.-W. Lam, W.-Y. Tam, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, 360, 109-121.
- [217] Y. Soltani, L. C. Wilkins, R. L. Melen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 11995-11999.
- [218] S. Y. Cho, A. C. Grimsdale, D. J. Jones, S. E. Watkins, A. B. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 11910-11911.
- [219] L. Li, Z. Lu, J. Yang, M. Li, L. Zhang, J. Hai, Y. Liu, *Mater. Lett.* **2016**, 175, 223-226.
- [220] J. Ramakrishna, P. Venkatakrishnan, *Chemistry – An Asian Journal* **2017**, 12, 181-189.
- [221] S. Schweizer, J.-M. Becht, C. Le Drian, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, 349, 1150-1158.
- [222] M. Weimar, G. Dürner, J. W. Bats, M. W. Göbel, *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 2718-2721.
- [223] K. M. Shea, K. L. Lee, R. L. Danheiser, *Org. Lett.* **2000**, 2, 2353-2356.
- [224] J. P. Nietfeld, R. L. Schwiderski, T. P. Gonnella, S. C. Rasmussen, *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 6383-6388.
- [225] K. Skonieczny, D. T. Gryko, *J. Org. Chem.* **2015**, 80, 5753-5763.
- [226] R. Packheiser, P. Ecorchard, T. Rüffer, H. Lang, *Chemistry – A European Journal* **2008**, 14, 4948-4960.
- [227] P. Mastrorilli, C. F. Nobile, R. Grisorio, A. Rizzuti, G. P. Suranna, D. Acierno, E. Amendola, P. Iannelli, *Macromolecules* **2004**, 37, 4488-4495.
- [228] H. Kim, K.-U. Seo, Y.-J. Jin, C.-L. Lee, M. Teraguchi, T. Kaneko, T. Aoki, G. Kwak, *ACS Macro Letters* **2016**, 5, 622-625.
- [229] K. Maeda, M. Maruta, Y. Sakai, T. Ikai, S. Kanoh, *Molecules* **2016**, 21.
- [230] K. Hiroaki, M. Toshio, H. Toshinobu, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1994**, 32, 2523-2530.
- [231] N.-C. Meyer, Dissertation, Technische Universität Darmstadt (Darmstadt), **2012**.
- [232] G. Snatzke, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1968**, 7, 14-25.
- [233] H. Gulyás, J. Benet-Buchholz, E. C. Escudero-Adan, Z. Freixa, P. W. N. M. van Leeuwen, *Chemistry – A European Journal* **2007**, 13, 3424-3430.
- [234] C. A. Busacca, E. Farber, J. DeYoung, S. Campbell, N. C. Gonnella, N. Grinberg, N. Haddad, H. Lee, S. Ma, D. Reeves, S. Shen, C. H. Senanayake, *Org. Lett.* **2009**, 11, 5594-5597.
- [235] P. R. Auburn, P. B. Mackenzie, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 2033-2046.
- [236] R. R. Schrock, J. A. Osborn, *Inorg. Chem.* **1970**, 9, 2339-2343.
- [237] T. G. Schenck, J. M. Downes, C. R. C. Milne, P. B. Mackenzie, T. G. Boucher, J. Whelan, B. Bosnich, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 2334-2337.
- [238] L. H. Thoresen, G.-S. Jiao, W. C. Haaland, M. L. Metzker, K. Burgess, *Chemistry – A European Journal* **2003**, 9, 4603-4610.
- [239] A. Kondoh, T. Aoki, M. Terada, *Chemistry – A European Journal* **2015**, 21, 12577-12580.
- [240] J. Campos, M. F. Espada, J. López-Serrano, E. Carmona, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 6694-6704.

-
- [241] N. Lardies, I. Romeo, E. Cerrada, M. Laguna, P. J. Skabara, *Dalton Trans.* **2007**, 5329-5338.
- [242] H. Wu, L. Hintermann, *Synthesis* **2013**, 45, 888-892.
- [243] P. Štěpnička, K. Škoch, I. Císařová, *Organometallics* **2013**, 32, 623-635.
- [244] A. C. Pauly, P. Theato, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2011**, 49, 211-224.
- [245] M. A. Saito, K. Maeda, H. Onouchi, E. Yashima, *Macromolecules* **2000**, 33, 4616-4618.
- [246] A. McKillop, R. J. K. Taylor, R. J. Watson, N. Lewis, *Synthesis* **1994**, 31.
- [247] D. B. Salunke, S. W. Connelly, N. M. Shukla, A. R. Hermanson, L. M. Fox, S. A. David, *J. Med. Chem.* **2013**, 56, 5885-5900.
- [248] L. Raffier, O. Piva, *Beilstein J. Org. Chem.* **2011**, 7, 151-155.
- [249] C. Mamat, A. Flemming, M. Köckerling, J. Steinbach, F. R. Wuest, *Synthesis* **2009**, 2009, 3311-3321.
- [250] J. Bayardon, M. Maronnat, A. Langlois, Y. Rousselin, P. D. Harvey, S. Jugé, *Organometallics* **2015**, 34, 4340-4358.
- [251] H. Tsumoto, K. Takahashi, T. Suzuki, H. Nakagawa, K. Kohda, N. Miyata, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2008**, 18, 657-660.
- [252] M. Cheung, H. S. Eidam, R. M. Fox, E. S. Manas, WO 2009146182 A1, **2009**.
- [253] K. Shin, Y. Baek, S. Chang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 8031-8036.
- [254] B. Kayser, J. Altman, W. Beck, *Tetrahedron* **1997**, 53, 2475-2484.
- [255] A. Nudelman, Y. Bechor, E. Falb, B. Fischer, B. A. Wexler, A. Nudelman, *Synth. Commun.* **1998**, 28, 471-474.
- [256] A. Kondoh, H. Yorimitsu, K. Oshima, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 4099-4104.
- [257] J. Ohshita, A. Shinpo, A. Kunai, *Macromolecules* **1999**, 32, 5998-6002.
- [258] A. Riss, S. Wickenburg, P. Gorman, L. Z. Tan, H.-Z. Tsai, D. G. de Oteyza, Y.-C. Chen, A. J. Bradley, M. M. Ugeda, G. Etkin, S. G. Louie, F. R. Fischer, M. F. Crommie, *Nano Lett.* **2014**, 14, 2251-2255.
- [259] X. Feng, W. Pisula, L. Zhi, M. Takase, K. Müllen, *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, 47, 1703-1706.
- [260] V. Singh, S. Wang, E. T. Kool, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 6184-6191.
- [261] T. Hardeman, G. Koeckelberghs, *Macromolecules* **2015**, 48, 6987-6993.
- [262] C. D. Andrade, C. O. Yanez, L. Rodriguez, K. D. Belfield, *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 3975-3982.
- [263] Z. A. Khan, T. Wirth, *Org. Lett.* **2009**, 11, 229-231.

Sebastian Adler
Zerninstr. 15A
64297 Darmstadt

Darmstadt, 18.05.2018

Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt und noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

(Sebastian Adler)



Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name	Sebastian Adler
Anschrift	Zerninstr. 15A, 64297 Darmstadt
Geburtsdatum	12.09.1989
Geburtsort	Darmstadt
Familienstand	ledig

Bildungsweg:

seit 10/13	Promotion (Dr. rer. nat.) Technische Universität Darmstadt, Chemie (Organische Chemie, Prof. Reggelin)
Dissertationsthema	<i>Poly(phenyl)acetylene als helikal-chirale Liganden in der Übergangsmetallkatalyse</i>
10/11 - 09/13	Master (M.Sc.), Technische Universität Darmstadt, Chemie (Organische Chemie, Prof. Reggelin)
Thesis	<i>Phosphanylierte helikal-chirale Polymere als Liganden in der Übergangsmetallkatalyse</i>
10/08 – 09/11	Bachelor (B.Sc.), Technische Universität Darmstadt, Chemie (Organische Chemie, Prof. Fessner)
Thesis	<i>Synthese von Analoga zu Dihydroxyaceton</i>
09/1999 - 06/08	Abitur, Gymnasium Gernsheim

Darmstadt, 18.05.2018